



101540038 -

PC/EP03/14757

SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

REC'D 12 FEB 2004

WIPO

PCT

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

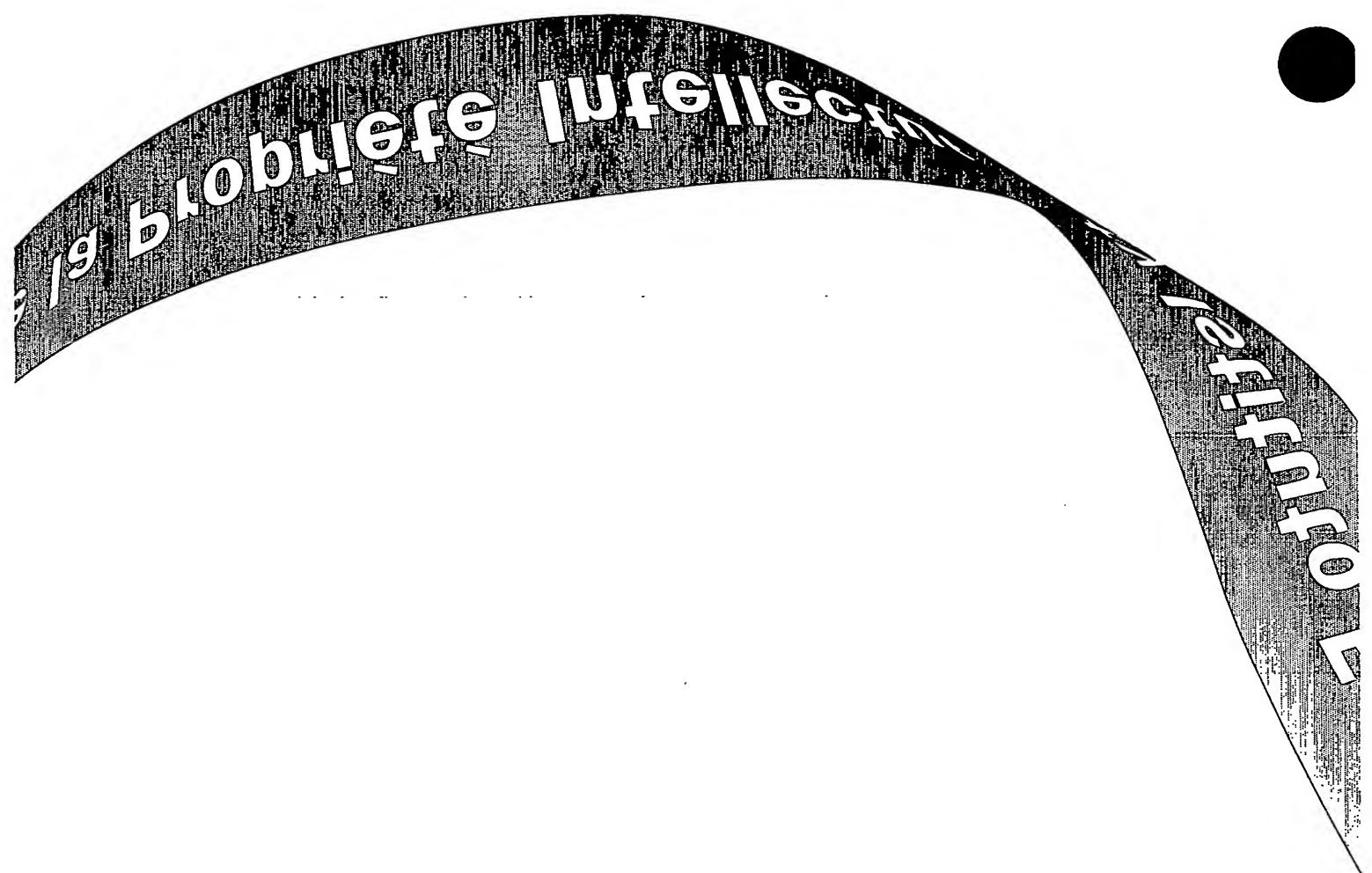
I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, - 7. OKT. 2003

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

H. Jenni
Heinz Jenni



RE/EP 03/14757

Patentgesuch Nr. 2002 2193/02

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Dihaloallyloxyderivate als Pestizide.

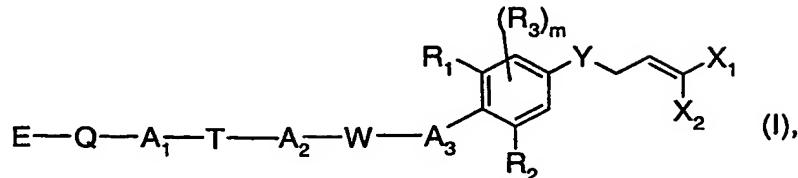
Patentbewerber:
Syngenta Participations AG
Schwarzwaldallee 215
4058 Basel

Anmeldedatum: 23.12.2002

Voraussichtliche Klassen: A01N, C07C, C07D

Dihaloallyloxyderivate als Pestizide

Die vorliegende Erfindung betrifft (1) Verbindungen der Formel

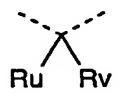


worin

A_1 eine Bindung oder eine C_1 - C_6 -Alkylen-, C_2 - C_6 -Alkenylen- oder C_2 - C_6 -Alkinylenbrücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis sechsmal mit C_3 - C_8 -Cycloalkyl oder C_1 - C_3 -Haloalkyl substituiert ist;

A₂ eine Bindung ist oder die gleiche Bedeutung hat wie A₃;

A₃ eine C₁-C₆-Alkylen-, C₂-C₆-Alkenylen- oder C₂-C₆-Alkinylenbrücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis sechsmal mit C₃-C₈-Cycloalkyl oder C₁-C₃-Haloalkyl substituiert ist; oder einen Ring der Formel



worin die mit --- angegebenen Bindungen die Verbindungen zu den Strukturteilen W und T bedeuten und Ru und Rv gemeinsam C₂-C₆-Alkylen bedeuten:

W O, NR₇, S, -O-C(=O)-NR₈-, -NR₈-C(=O)-O-, -NR₈C(=O)-NR₈-, -C(=O)-NH-NR₈- oder -NR₈-NHC(=O)-;

T eine Bindung, O, NH, NR₇, S, SO, SO₂, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NR₈- oder -NR₈-C(=O)-; oder einen fünf- oder sechsgliedrigen, gesättigten oder ungesättigten, Ring, welcher ein bis drei Heteroatome ausgewählt aus O, S und N enthält und welcher gegebenenfalls mit C₁-C₆-Alkyl substituiert ist, und an welchen die benachbarten Gruppen A₁ und A₂ via Ringkohlenstoffatome gebunden sind;

Q eine Bindung, O, NR₂, S, SO oder SO₂:

Y, O, NR₇, S, SO oder SO₂;

X_1 und X_2 unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom oder Iod:

R_1 Halogen, CN, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Haloalkyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Haloalkenyl, C_2 - C_6 -Alkinyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Haloalkoxy, C_2 - C_6 -Alkenyloxy, C_2 - C_6 -Haloalkenyloxy, C_2 - C_6 -Alkinyloxy, C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl oder C_2 - C_6 -Haloalkenyloxy;

R_2 und R_3 unabhängig voneinander H, Halogen, CN, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Haloalkyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Haloalkenyl, C_2 - C_6 -Alkinyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Haloalkoxy, C_2 - C_6 -Alkenyloxy, C_2 - C_6 -Haloalkenyloxy, C_2 - C_6 -Alkinyloxy, C_1 - C_6 -Alkoxy-carbonyl oder C_2 - C_6 -Haloalkenyloxy; wobei, wenn m 2 ist, die Substituenten R_3 unabhängig voneinander sind;

R_7 H, -CHO, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_3 -Haloalkyl, C_1 - C_3 -Haloalkylcarbonyl, C_1 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl oder C_3 - C_8 -Cycloalkyl;

R_8 H, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_3 -Haloalkyl, C_1 - C_3 -Haloalkylcarbonyl, C_1 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl oder Benzyl;

m 1 oder 2 ist; und

E C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Haloalkyl, Aryl oder gesättigtes oder ungesättigtes Heterocyclyl bedeutet;

wobei die Aryl- und Heterocycliringe gegebenenfalls – je nach Substitutionsmöglichkeit – ein- bis fünffach unabhängig voneinander mit Halogen, NH_2 , OH, CN, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Haloalkyl, C_1 - C_6 -Alkylcarbonyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, welches gegebenenfalls mit Halogen, CN oder Benzoyl substituiert ist; C_2 - C_6 -Alkinyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_1 - C_6 -Haloalkoxy, C_1 - C_6 -Haloalkylthio, C_2 - C_6 -Alkenyloxy, C_2 - C_6 -Haloalkenyloxy, C_2 - C_6 -Alkinyloxy, C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl, C_2 - C_6 -Haloalkenyloxy, C_1 - C_6 -Haloalkyl, R_9 ; zwei benachbarte Ringatome gemeinsam mit $-O-CH_2-O-$ oder $-O-CF_2-O-$; oder mit

Aryl, Aryloxy, $-O-CH_2-Aryl$, Aminoaryl, Heterocyclyl, Heterocyclyoxy, $-O-CH_2$ -Heterocycl oder Aryl- C_1 - C_6 -Alkyl substituiert sind;

wobei die letztgenannten Gruppen Aryl, Aryloxy, $-O-CH_2-Aryl$, Aminoaryl, Heterocyclyl, Heterocyclyoxy, $-O-CH_2$ -Heterocycl und Aryl- C_1 - C_6 -Alkyl gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Substituenten ausgewählt aus Halogen, CN, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Haloalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio und C_1 - C_6 -Haloalkoxy substituiert sind, bedeutet;

R_9 $-C(=NOR_{10})-C_1-C_6$ -alkyl; und

R₁₀ H, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₆-alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl bedeutet;

und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen, E/Z-Isomeren und Tautomeren, Schädlingsbekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen, E/Z-Isomeren und Tautomeren ausgewählt ist, und ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Mittel, Zwischenprodukte, und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, in freier Form oder in Salzform, zur Herstellung dieser Verbindungen, gegebenenfalls Tautomere, in freier Form oder in Salzform, dieser Zwischenprodukte und ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Zwischenprodukte und ihrer Tautomeren.

In der Literatur werden gewisse Dihaloallyloxyderivate als Wirkstoffe in Schädlingsbekämpfungsmitteln vorgeschlagen. Die biologischen Eigenschaften dieser bekannten Verbindungen vermögen auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung jedoch nicht voll zu befriedigen, weshalb das Bedürfnis besteht, weitere Verbindungen mit schädlingsbekämpfenden Eigenschaften, insbesondere zur Bekämpfung von Insekten und Vertretern der Ordnung Acarina, zur Verfügung zu stellen, wobei diese Aufgabe erfindungsgemäß durch die Bereitstellung der vorliegenden Verbindungen der Formel (I) gelöst wird.

Die Verbindungen der Formel (I) und gegebenenfalls ihre Tautomeren können Salze, z.B. Säureadditionssalze, bilden. Diese werden beispielsweise mit starken anorganischen Säuren, wie Mineralsäuren, z.B. Schwefelsäure, einer Phosphorsäure oder einer Halogenwasserstoffsäure, mit starken organischen Carbonsäuren, wie gegebenenfalls, z.B. durch Halogen, substituierten C₁-C₄-Alkancarbonsäuren, z.B. Essigsäure, wie gegebenenfalls ungesättigten Dicarbonsäuren, z.B. Oxal-, Malon-, Malein-, Fumar- oder Phthalsäure, wie Hydroxycarbonsäuren, z.B. Ascorbin-, Milch-, Äpfel-, Wein- oder Zitronensäure, oder wie Benzoesäure, oder mit organischen Sulfonsäuren, wie gegebenenfalls, z.B. durch Halogen, substituierten C₁-C₄-Alkan- oder Arylsulfonsäuren, z.B. Methan- oder p-Toluolsulfonsäure, gebildet. Ferner können Verbindungen der Formel (I) mit mindestens einer aciden Gruppe Salze mit Basen bilden. Geeignete Salze mit Basen sind beispielsweise Metallsalze, wie Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalze, oder Salze mit Ammoniak oder einem organischen Amin, wie Morphin, Piperidin, Pyrrolidin, einem Mono-, Di- oder Triniederalkylamin, z.B. Ethyl-, Diethyl-, Triethyl- oder Dimethyl-propyl-amin,

oder einem Mono-, Di- oder Trihydroxyniederalkylamin, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolamin. Weiterhin können gegebenenfalls entsprechende innere Salze gebildet werden. Bevorzugt ist die einerseits die freie Form. Unter den Salzen der Verbindungen der Formel (I) sind die agrochemisch vorteilhaften Salze bevorzugt. Vorstehend und nachfolgend sind unter den freien Verbindungen der Formel (I) bzw. ihren Salzen gegebenenfalls auch die entsprechenden Salze bzw. unter den Salzen auch die freien Verbindungen der Formel (I) zu verstehen. Entsprechendes gilt für Tautomere von Verbindungen der Formel (I) und deren Salze.

Die vor- und nachstehend verwendeten Allgemeinbegriffe haben, sofern nicht abweichend definiert, die nachfolgend aufgeführten Bedeutungen:

Halogen, als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkyl, Halogencycloalkyl, Halogenalkenyl, Halogenalkinyl und Halogenalkoxy, ist Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, vor allem Fluor oder Chlor, insbesondere Chlor.

Kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen enthalten, sofern nicht abweichend definiert, jeweils 1 bis und mit 20, vorzugsweise 1 bis und mit 18, vor allem 1 bis und mit 10, besonders 1 bis und mit 6, vor allem 1 bis und mit 4, besonders 1 bis und mit 3, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatome, ganz besonders bevorzugt ist Methyl.

Alkylen ist ein geradkettiges oder verzweigtes Brückenglied; insbesondere handelt es sich um $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$, oder $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$.

Alkenylen ist ein geradkettiges oder verzweigtes Brückenglied mit ein oder zwei, bevorzugt einer, Doppelbindung; insbesondere handelt es sich um $-\text{CH}=\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}-$.

Alkinylen ist ein geradkettiges oder verzweigtes Brückenglied mit ein oder zwei, bevorzugt einer, Dreifachbindung; insbesondere handelt es sich um $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{C}-$.

Alkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie beispielsweise von Halogenalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Halogenalkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfonyl und Alkylsulfonyloxy ist - jeweils unter gebührender Berücksichtigung der von Fall zu Fall umfassten Anzahl der in der ent-

sprechenden Gruppe oder Verbindung enthaltenen Kohlenstoffatome - entweder geradkettig, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl, oder verzweigt, z.B. Isopropyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Isopentyl, Neopentyl oder Isohexyl.

Alkenyl und Alkinyl - als Gruppen per se sowie als Strukturelemente von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkenyl, Halogenalkinyl, Alkenyloxy, Halogenalkenyloxy, Alkinyloxy oder Halogenalkinyloxy - sind geradkettig oder verzweigt und enthalten jeweils zwei oder vorzugsweise eine ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung(en). Beispielhaft genannt seien Vinyl, Prop-2-en-1-yl, 2-Methylprop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, Prop-2-in-1-yl, But-2-in-1-yl und But-3-in-1-yl.

Cycloalkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie beispielsweise von Alkyl - ist Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl. Bevorzugt sind, Cyclopentyl und Cyclohexyl, besonders Cyclopropyl.

Halogensubstituierte kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen, wie Halogenalkyl und Halogenalkoxy, können teilweise halogeniert oder perhalogeniert sein, wobei im Falle von Mehrfach-Halogenierung die Halogensubstituenten gleich oder verschieden sein können. Beispiele für Halogenalkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkoxy - sind das ein- bis dreifach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Methyl, wie CHF_2 , CF_3 oder CH_2Cl ; das ein- bis fünffach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Ethyl, wie CH_2CF_3 , CF_2CF_3 , CF_2CCl_3 , CF_2CHCl_2 , CF_2CHF_2 , CF_2CFCl_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, CF_2CHBr_2 , CF_2CHClF , CF_2CHBrF oder CClFCHClF ; das ein- bis siebenfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Propyl oder Isopropyl, wie $\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$, $\text{CF}_2\text{CHFCF}_3$, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; und das ein- bis neunfach durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituierte Butyl oder eines seiner Isomeren, wie $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHFCF}_3$, $\text{CF}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ oder $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$.

Aryl bedeutet vor allem Phenyl oder Naphthyl, bevorzugt ist Phenyl.

Unter Heterocyclyl, welche als Substituenten E in Frage kommen, versteht man einen fünf- bis siebengliedrigen monocyclischen Ring, welcher ein bis drei Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O und S, besonders N und S, enthält, oder ein bicyclisches Ringsystem, das sowohl nur in einem - wie beispielsweise in Chinolinyl, Chinoxaliny, Indolinyl, Benzothiophenyl oder Benzofuranyl - als auch in beiden Ringen - wie beispielsweise in Pteridinyl oder Purinyl - unabhängig voneinander eines oder mehrere

Heteroatome, ausgewählt aus N, O und S, enthalten kann. Die genannten Heterocyclen können gesättigt oder ungesättigt sein; bevorzugt bei den mit E bezeichneten Strukturteilen in der Formel (I) sind aromatische Heterocyclen. Besonders bevorzugt sind Pyridyl, Pyrimidyl, s-Triazinyl, 1,2,4-Triazinyl, Tetrazolyl, Thienyl, Furanyl, Tetrahydrofuranyl, Pyranyl, Tetrahydropyranyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Triazolyl, Oxazolyl, Thiadiazolyl, Oxadiazolyl, Benzothienyl, Chinolinyl, Chinoxalinyl, Benzofuranyl, Benzimidazolyl, Benzpyrrolyl, Benzthiazolyl, Indolyl, Cumarinyl, oder Indazolyl, welche bevorzugt über ein C-Atom gebunden sind; bevorzugt ist Thienyl, Thiazolyl, Benzofuranyl, Benzothiazolyl, Furanyl, Tetrahydropyranyl oder Indolyl; insbesondere Pyridyl oder Thiazolyl.

Unter den Heterocyclen, welche als Brückenglieder T in Frage kommen, versteht man vorzugsweise einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring, welcher ein bis drei Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N, O und S, besonders N und O, enthält. Es handelt sich dabei insbesondere um gesättigte oder teilweise gesättigte Ringe, wie Dioxan, Dioxolan, Oxazolin, Oxazolidin, Oxadiazolin, Oxadiazolidin, Isoxazolidin, Furan, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran, Imidazolin, Imidazolidin, Pyrroline, Pyrazolin, Pyrazolidin, Thiazolin, Thiazolidin, Isothiazolin oder Isothiazolidin. Jeder einzelne der genannten Heterocyclen ist bevorzugt.

Bevorzugte Ausführungsformen im Rahmen der Erfindung sind

- (2) Verbindungen gemäss (1) der Formel (I) worin X₁ und X₂ Chlor oder Brom, besonders Chlor sind;
- (3) Verbindungen gemäss (1) oder (2) der Formel (I) worin A₁ eine Bindung ist;
- (4) Verbindungen gemäss (1) bis (3) der Formel (I) worin die Gruppe A₂ eine Bindung ist;
- (5) Verbindungen gemäss (1) bis (3) der Formel (I) worin die Gruppe A₂ C₁-C₆-Alkylen-, besonders -CH₂- oder -CH₂-CH₂- ist;
- (6) Verbindungen gemäss (1) bis (5) der Formel (I) worin W Sauerstoff ist;
- (7) Verbindungen gemäss (1) bis (5) der Formel (I) worin W O, NR₇, S, -O-C(=O)-NR₈-, -NR₈-C(=O)-O-, oder -NR₈C(=O)-NR₈-, und R₈ Wasserstoff ist;
- (8) Verbindungen gemäss (1) bis (7) der Formel (I) worin T eine Bindung ist;
- (9) Verbindungen gemäss (1) bis (7) der Formel (I) worin T O, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-NH-, -NH-C(=O)-; oder einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten Ring, welcher

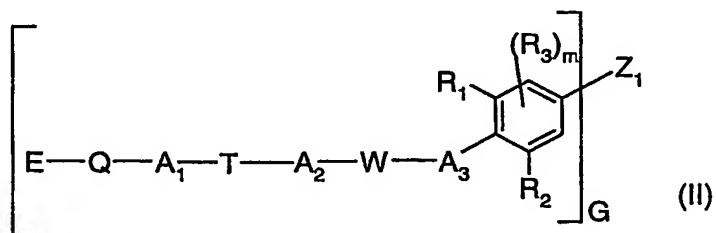
zwei Sauerstoffatome enthält, ist;

- (10) Verbindungen gemäss (1) bis (9) der Formel (I) worin Q eine Bindung ist;
- (11) Verbindungen gemäss (1) bis (10) der Formel (I) worin A₃ eine geradkettige C₁-C₆-Alkylenbrücke, besonders Methylen, Ethylen oder Propylen, besonders Methylen ist
- (12) Verbindungen gemäss (1) bis (11) der Formel (I) worin Y Sauerstoff ist;
- (13) Verbindungen gemäss (1) bis (12) der Formel (I) worin R₁ und R₂ Brom oder Chlor, besonders Chlor, sind;
- (14) Verbindungen gemäss (1) bis (13) der Formel (I) worin R₃ Wasserstoff ist;
- (15) Verbindungen gemäss (1) bis (14) der Formel (I) worin E Phenyl ist;
- (16) Verbindungen gemäss (1) bis (14) der Formel (I) worin E Heterocycli ist;
- (17) Verbindungen gemäss (16) der Formel (I) worin E einen gegebenenfalls substituierten heterozyclichen 6-Ring mit ein oder zwei Stickstoffatomen bedeutet;
- (18) Verbindungen gemäss (16) der Formel (I) worin E einen gegebenenfalls substituierten heterozyclichen 5-Ring bedeutet, welcher ein oder zwei Heteroatome ausgewählt aus O, N und S enthält;
- (19) Verbindungen gemäss (17) oder (18) der Formel (I) worin E Heteroaryl ist.

Besonders bevorzugt sind die in den Tabellen aufgeführten Verbindungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I), oder einem Salz davon, dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) Eine Verbindung der Formel



worin A₁, A₂, A₃, Q, T, W, R₁, R₂, R₃, E und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, Z₁ -C(=O)R₁₁ und R₁₁ H oder C₁-C₆-Alkyl ist, in Gegenwart eines Oxidationsmittels, vor allem einer Persäure, in eine Verbindung der Formel

G-Z_{2a} (IIIa);

worin Z_{2a} O-C(=O)-R₁₂, R₁₂ C₁-C₆-Alkyl ist, und G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, überführt; dann entweder

(b₁) eine Verbindung der vorstehenden Formel (IIIa) oder der Formel

G-Z_{2b} (IIIb),

worin G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, Z_{2b} ein Radikal der Formel -Y-C(=O)R₁₃ ist, Y die gleichen Bedeutungen hat wie unter (1) für Formel (I) angegeben, und R₁₃ gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, oder gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Halogen, CN, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkyl-carbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl oder C₂-C₆-Haloalkenyloxy substituiertes Phenyl ist, durch hydrolytische Spaltung in eine Verbindung der Formel

G-Z₃ (IV)

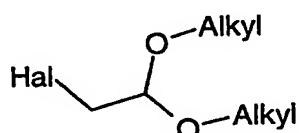
überführt, worin G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, Z₃ YH ist, und Y die gleichen Bedeutungen hat wie unter (1) für Formel (I) angegeben; oder

(c) eine Verbindung der Formel

G-Z₄ (V),

worin Z₄ Y-CH₂-Phenyl ist, worin der Phenylrest gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Halogen, CN, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkyl-carbonyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Haloalkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Haloalkoxy, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl oder C₂-C₆-Haloalkenyloxy substituiert ist, G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, und Y die in Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, durch Abspaltung der Benzylgruppe in eine Verbindung der Formel (IV), wie vorstehend definiert, überführt;

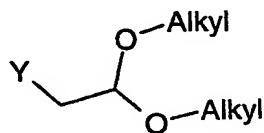
(d) die so erhaltene Verbindung der Formel (IV) in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel



worin Hal ein Halogen, bevorzugt Brom oder Chlor, und Alkyl C₁-C₆-alkyl bedeutet, oder die beiden Alkylreste gemeinsam eine C₃-C₈-Alkylenbrücke bilden, zu einer Verbindung der Formel

G-Z₅ (VI)

umsetzt, worin G die Bedeutung des Formelteils in der mit G bezeichneten Klammer der Formel (II) hat, und Z₅



bedeutet, worin Alkyl und Y die vorstehend genannten Bedeutungen haben;

(e) die so erhaltene Verbindung der Formel (VI) durch Entschützen der Acetalfunktion in Gegenwart einer Säure in eine Verbindung der Formel

G-Z₆ (VII)

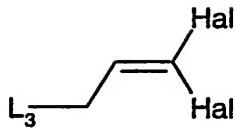
überführt, worin Z₆ eine Gruppe $-Y-CH_2-C(=O)H$ ist, G die gleiche Bedeutung hat wie vorstehend für die Verbindung der Formel (II) definiert, und Y die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat; entweder

(f₁) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X₁ und X₂ Chlor oder Brom sind, eine Verbindung der Formel (VII) mit einer Verbindung der Formel C(X)₄, worin X Chlor oder Brom ist, in Gegenwart eines Phosphins, umsetzt; oder

(f₂) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X₁ und X₂ Chlor ist, eine Verbindung der Formel (VII) zuerst mit CCl₃-COOH oder mit Chloroform in Gegenwart einer starken Base, dann mit Essigsäureanhydrid und anschliessend mit Zinkpulver in Essigsäure umsetzt; oder

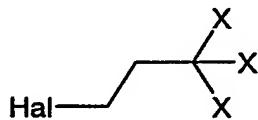
(f₃) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X₁ Fluor und X₂ Chlor oder Brom ist, eine Verbindung der Formel (VII) zuerst mit einer Verbindung der Formel CF₂X₂, der Formel CFX₃, der Formel CF₂XC(=O)ONa, oder der Formel CFX₂C(=O)ONa, in Gegenwart eines Phosphins umsetzt; oder

(g₁) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X₁ und X₂ Chlor oder Brom ist, eine Verbindung der Formel (IV) mit einer Verbindung der Formel



worin L_3 eine Abgangsgruppe, vorzugsweise Chlor oder Brom bedeutet, und Hal Chlor oder Brom ist, in Gegenwart einer Base umsetzt; oder

(g₂) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin X_1 und X_2 Chlor oder Brom sind, eine Verbindung der Formel (IVa) oder (IVb) mit einer Verbindung der Formel



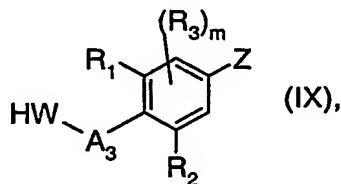
worin Hal ein Halogen, und X Chlor oder Brom ist, in Gegenwart einer Base umsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(h) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), wie unter (1) definiert, und worin W O, NR₇, S, SO, SO₂, -O-C(=O)-, -NR₈C(=O)-, -O-C(=O)-NR₈-⁻, -NR₈-C(=O)-O-, -NR₈C(=O)-NR₈- oder -NR₈-NHC(=O)- bedeutet und R₇ und R₈ die vorstehend unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

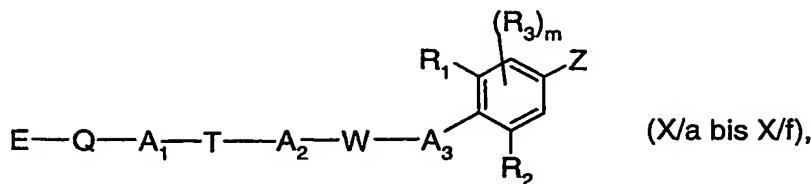


worin E, A₁, A₂, Q und T die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, und L₁ eine Abgangsgruppe ist, in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel



worin R₁, R₂, R₃ und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, W O, NR₇ oder S ist, R₇ die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen hat, und Z einen der Reste Z₁ bis Z₆ wie in den vorstehenden Formeln (II) bis (VII) angegeben;

und die so erhaltene Verbindung der Formel

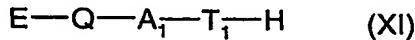


worin A_1 , A_2 , A_3 , E , Q , T , W , R_1 , R_2 , R_3 und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben und Z einen der Reste Z_1 bis Z_6 wie in den vorstehend angegebenen Formeln (II) bis (VII) angegeben, bedeuten, je nach Bedarf, das heisst je nach der Bedeutung des Restes Z , in Analogie zu einer oder mehreren der Verfahrensstufen (a) bis (g) weiterumgesetzt.

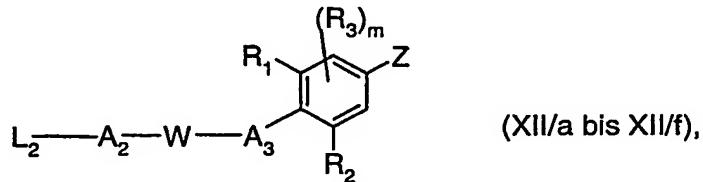
In den Verbindungen der Formeln X/a bis X/f hat in Verbindung X/a Z die gleiche Bedeutung wie Z_1 in der Verbindung der Formel (II), in Verbindung X/b hat Z die Bedeutung Z_2 wie in Formel (III) definiert, und so weiter.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(i₁) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) wie vorstehend definiert, worin T O, NR₇, S, -O-C(=O)- oder -NR₈-C(=O)- ist, und R₇ und R₈ die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



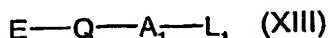
worin A_1 , E und Q die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, und T₁ O, NR₇, S der -NR₈- ist, mit einer Verbindung der Formel



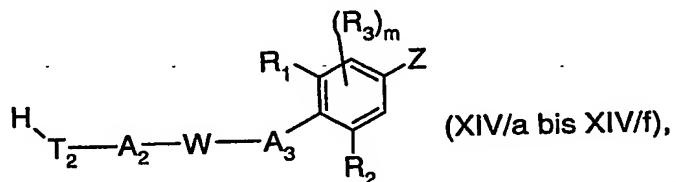
worin A_2 , A_3 , R_1 , R_2 , R_3 , W und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, L₂ eine Abgangsgruppe oder eine Gruppe Hal-C(=O)-, worin Hal ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom, bedeutet, ist, und Z einen der Reste Z_1 bis Z_6 wie in den vorstehend angegebenen Formeln (II) bis (VII) angegeben bedeuten, umgesetzt; oder

(i₂) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) wie vorstehend definiert, worin T O, NR₇, S, -C(=O)-O- oder -C(=O)-NR₈- bedeutet, und R₇ und R₈ die unter (1) für Formel (I)

angegebenen Bedeutungen hat, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



worin A_1 , Q und E die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, und L_1 eine Abgangsgruppe oder eine Gruppe $-C(=O)-\text{Hal}$, worin Hal ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom, bedeutet, mit einer Verbindung der Formel



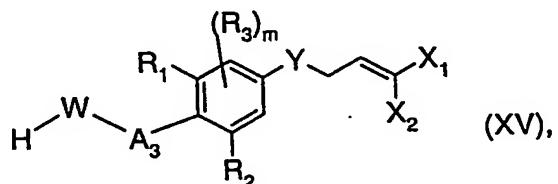
worin T_2 O, NR_7 , S oder NR_8 ist, und R_7 und R_8 die unter (1) für Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt,

und eine so erhaltene Verbindung der Formel (Xa) bis (Xf), wie vorstehend definiert, je nach Bedarf, das heißt je nach der Bedeutung des Restes Z , in Analogie zu einer oder mehreren der Verfahrensstufen (a) bis (g) weiterumgesetzt.

In den Verbindungen der Formeln XII/a bis XII/f beziehungsweise XIV/a bis XIV/f haben die Reste Z die gleiche Bedeutung wie vorstehend für die Verbindungen X/a bis X/f angegeben; also hat etwa in der Verbindung der Formel XII/a Z die gleiche Bedeutung wie Z_1 in der Verbindung der Formel (II), in Verbindung XII/b hat Z die Bedeutung Z_2 wie in Formel (III) definiert, und so weiter.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

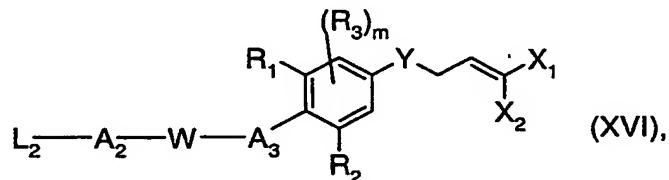
(k) ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) wie vorstehend unter (1) definiert, worin W O, NR_7 , S, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}_8$, $-\text{NR}_8-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{NR}_8\text{C}(=\text{O})-\text{NR}_8-$ oder $-\text{NR}_8-\text{NHC}(=\text{O})-$ bedeutet und R_7 und R_8 die vorstehend unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (VIII) wie vorstehend definiert, in Gegenwart einer Base mit einer Verbindung der Formel



worin A_3 , R_1 , R_2 , R_3 , W , X_1 , X_2 , Y und m die gleichen Bedeutungen haben wie unter (1) für Formel (I) angegeben, umsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

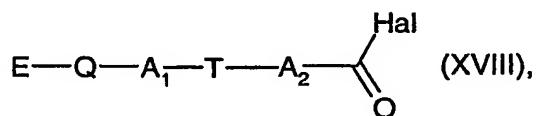
(I) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) wie vorstehend unter (1) definiert, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (XI) wie vorstehend definiert, in analoger Weise wie in Verfahrensvariante (i) mit einer Verbindung der Formel



worin A_2 , A_3 , R_1 , R_2 , R_3 , Q , Y , X_1 , X_2 und m die gleichen Bedeutungen wie unter (1) für Formel (I), und L_2 die gleichen Bedeutungen wie unter Formel (XII) angegeben, haben, umsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

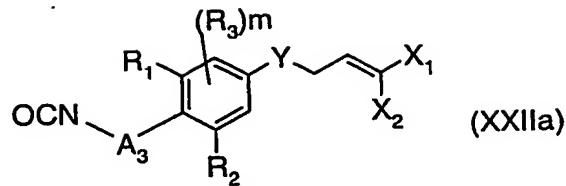
(m) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I) wie vorstehend unter (1) definiert, worin W $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}_8-$ oder $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{NR}_8-$ ist, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (XI), worin W_1 , O , NR_8 oder NH_2-NR_8- ist und R_1 , R_2 , R_3 , m und Z die vorstehend genannten Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel



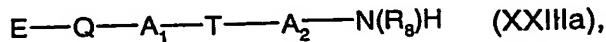
worin E , Q , A_1 , T und A_2 die vorstehend unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben und Hal ein Halogenatom ist, umsetzt; und gegebenenfalls, je nach Bedeutung des Restes Z , die so erhaltene Verbindung in Analogie zu einer oder mehreren der Verfahrensstufen (a) bis (g) weiterumsetzt.

Ein weiteres erfindungsgemässes Herstellungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man

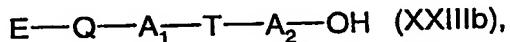
(n) zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin W $-\text{NR}_8\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$, $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ ist und R_8 die vorstehend angegebenen Bedeutungen hat, beispielsweise eine Verbindung der Formel



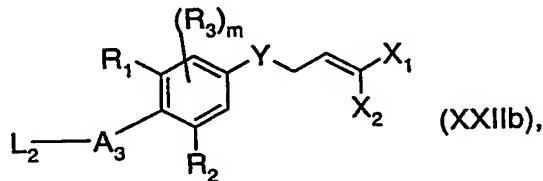
bedeutet, worin A_3 , R_1 , R_2 , R_3 , Y , X_1 , X_2 und m die unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel



worin E , Q , A_1 , A_2 , T und R_8 die unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, oder der Formel

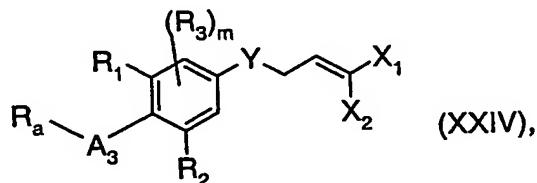


worin E , Q , A_1 , A_2 und T die unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt; oder zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin W eine Verbindung der obigen Formel (XXIIIb) mit einer Verbindung der Formel



umsetzt, worin X_1 , X_2 , R_1 , R_2 , R_3 , m und A_3 die unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt; oder

(o) eine Verbindung der Formel



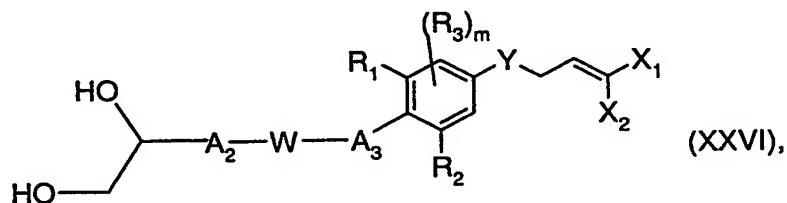
worin R_a OH oder $-N(R_8)H$ ist und X_1 , X_2 , R_1 , R_2 , R_3 , m und A_3 die unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel



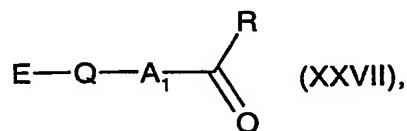
worin E, Q, A₁, A₂, T und A₃ die vorstehend für Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(p) ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (I), worin T einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bedeutet, der zwei Sauerstoffatome enthält, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

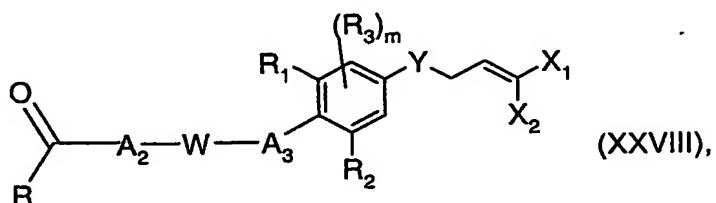


A₂, A₃, R₁, R₂, R₃, W, Y, X₁, X₂ und m die unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel

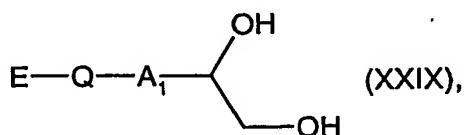


worin E, Q und A₁ die unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben und R H oder C₁-C₆-Alkyl ist, umsetzt; oder

(q) eine Verbindung der Formel



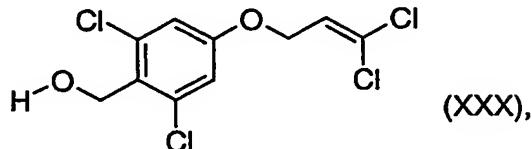
worin A₂, A₃, R₁, R₂, R₃, W, Y, X₁, X₂ und m die unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben und R H oder C₁-C₆-Alkyl ist, mit einer Verbindung der Formel



worin E, Q und A₁ die unter Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist

(r) ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel



dadurch gekennzeichnet, dass man 3,5-Dichlorphenol zuerst mit Formaldehyd und dann in Gegenwart einer Base mit 1,1,1,3-Tetrachlorpropan umsetzt.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind, sofern sie neu sind, die Verbindungen der Formeln (II) bis (XXX). Für diese Verbindungen der Formeln (II) bis (XXX) gelten die gleichen Bevorzugungen wie für die Verbindungen der Formel (I).

Die vor- und nachstehend beschriebenen Umsetzungen werden in an sich bekannter Weise durchgeführt, z.B. in Ab- oder gegebenenfalls in Anwesenheit eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben, wobei man je nach Bedarf unter Kühlen, bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen, z.B. in einem Temperaturbereich von etwa -80°C bis zur Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise von etwa -20°C bis etwa +150°C, und, falls erforderlich, in einem geschlossenen Gefäß, unter Druck, in einer Inertgasatmosphäre und/oder unter wasserfreien Bedingungen arbeitet. Besonders vorteilhafte Reaktionsbedingungen können den Beispielen entnommen werden.

Unter einer Abgangsgruppe wie etwa die vorstehend definierten Abgangsgruppen L₁ und L₂, beziehungsweise einem Gegenion, versteht man vor und nachstehend alle bei chemischen Reaktionen üblicherweise in Frage kommenden abspaltbaren Gruppen, wie sie dem Fachmann bekannt sind; vor allem OH, Halogene wie Fluor, Chlor, Brom, Iod, -O-Si(C₁-C₈-Alkyl)₃, -O-Aryl, -S-(C₁-C₈-Alkyl), -S-Aryl, -O-S(=O)₂U, -S(=O)U oder -S(=O)₂U, worin U gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Benzyl. Besonders bevorzugt als Abgangsgruppe sind Chlor oder Brom, Mesylat, Triflat, Tosylat, insbesondere Chlor; beziehungsweise Chlorid oder Bromid, besonders Chlorid.

Verfahren (a): Die Umsetzung wird in Essigsäure oder Halogenkohlenwasserstoffen wie Dichlormethan bei Temperaturen zwischen -20°C bis 100°C bevorzugt bei 20°C bis 50°C durchgeführt. Als Oxidationsmittel werden z.B. Wasserstoffperoxid, Persäuren wie Peressigsäure, Trifluorperessigsäure, 3-Chlorperbenzoësäure oder Gemische wie Natriumperborat in Essigsäure verwendet

Verfahren (b): Die Umsetzung erfolgt bevorzugt in Alkoholen wie Methanol, Ethanol oder Alkohol/Wasser-Gemischen, in Gegenwart mit einer anorganischen Base wie NaOH oder KOH und bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C. Alternativ kann eine Aminolyse mit einem primären Amin wie n-Butylamin in einem Kohlenwasserstoff wie Toluol oder Benzol bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, durchgeführt werden.

Verfahren (c): Je nach Art des abzuspaltenden Benzylsubstituenten kann etwa unter einer Wasserstoffatmosphäre, bei 1 bis 150 bar Druck, besonders bei 1 bis 20 bar, und unter Zusatz eines Katalyten, wie etwa Palladium/Kohle, in Alkoholen oder Ethern gearbeitet werden. Bevorzugte Reaktionstemperatur ist 0°C bis 120°C, vor allem 20°C bis 80°C.

Verfahren (d) und (g): Es wird vorzugsweise in Gegenwart einer Base wie Kalium- oder Natriumcarbonat, in Aceton oder Dimethylformamid, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, gearbeitet. Gegebenenfalls werden katalytische Mengen an Kaliumiodid oder Natriumiodid, beziehungsweise Phasentransferkatalyten wie Kronenether oder quaternäre Ammoniumsalze, zugesetzt.

Verfahren (e): Es wird vorzugsweise in Aceton, Dichlormethan, Essigsäure, oder vorzugsweise in Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz einer Mineralsäure, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 120°C bevorzugt bei 20°C bis 50°C, gearbeitet. Zur vollständigen Spaltung des Acetals wird bevorzugt eine starke Mineralsäure wie etwa Salzsäure, Schwefelsäure oder 4-Toluolsulfonsäure zugesetzt.

Verfahren (f): Zur Herstellung der Difluor-, Dichlor-, Dibrom-, Chlorfluor- und Bromfluorvinylverbindungen wird bei Reaktion mit CCl_4 , CBr_4 , CF_2X_2 , CFX_3 , $\text{CF}_2\text{XC}(=\text{O})\text{ONa}$ oder $\text{CFX}_2\text{C}(=\text{O})\text{ONa}$, worin X Brom oder Chlor ist, und in Gegenwart eines Trialkyl- oder Triarylphosphins gegebenenfalls unter Zusatz von Zinkpulver, durchgeführt. Man arbeitet in einem inerten Lösungsmittel wie etwa Benzol oder Toluol, oder einem Ether, wie Diethyl-ether, Diisopropylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C.

Zur Herstellung der Dichlorvinylverbindungen kann das Verfahren auch in Dimethylformamid, Benzol, Toluol, oder in Ethern, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 120°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, und in Gegenwart von Trichloressigsäure/Natriumtrichloroacetat, dann durch Zusatz von Essigsäureanhydrid, gegebenenfalls unter Zusatz von Base, wie etwa Triethylamin, und schliesslich durch Zusatz von Zink und Essigsäure durchgeführt werden.

Verfahren (h) und (k): Es wird vorzugsweise in Ethern, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, bei Temperaturen zwischen 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C, unter Zusatz einer Base wie Kalium- oder Natriumcarbonat, gearbeitet. Alternativ kann ein Kopplungsreagens wie beispielsweise Azodicarbonsäurediethyl- oder diisopropylester und Triphenylphosphin verwendet werden. Im Falle wo W Sauerstoff und A₂C₁-C₆-Alkylen- bedeutet, wird vorzugsweise mit Natriumhydrid als Base und in einem inerten Lösungsmittel gearbeitet.

Verfahren (i) und (l):

Im Falle wo L₂ eine eine Gruppe Hal-C(=O)-, bedeutet, kann das Verfahren in einem inerten Lösungsmittel wie in einem Ether oder in Toluol, bei 0°C bis 80°C, und in Gegenwart einer geeigneten Base etwa einem Trialkylamin, durchgeführt werden.

In den anderen Fällen wird in Ethern, in einem Amid wie Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon, und bei 0°C bis 150°C gearbeitet. Als Base kann etwa Natriumhydrid verwendet werden.

Verfahren (m), (n) und (o):

Es wird vorzugsweise in einem Lösungsmittel wie etwas Tetrahydrofuran, Toluol oder Dioxan, bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, bevorzugt bei 0°C bis 80°C, unter Zusatz einer Base wie etwa Triethylamin gearbeitet.

Verfahren (p) und (q):

Es werden vorzugsweise die gleichen Lösungsmittel und Arbeitstemperaturen wie in Verfahren (m) gewählt. Man setzt vorzugsweise eine Säure wie etwa Toluolsulfonsäure zu.

Verfahren (r):

Es wird vorzugsweise in Waser oder eine Wasser/Alkohol-Gemisch gearbeitet, bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, bevorzugt bei 20°C bis 80°C. Für die Alkylierung des Sauerstoffs werden die gleichen Bedingungen gewählt wie in Verfahren (d).

Verfahrensgemäß oder auf andere Weise erhältliche Verbindungen der Formel (I) können in an sich bekannter Weise in andere Verbindungen der Formel (I) überführt werden, indem man einen oder mehrere Substituenten der Ausgangsverbindung der Formel (I) in üblicher Weise durch (einen) andere(n) erfundungsgemäße(n) Substituenten ersetzt.

Es ist dabei, je nach Wahl der dafür jeweils geeigneten Reaktionsbedingungen und Ausgangsmaterialien, möglich, in einem Reaktionsschritt nur einen Substituenten durch

einen anderen erfundungsgemäßen Substituenten zu ersetzen, oder es können in demselben Reaktionsschritt mehrere Substituenten durch andere erfundungsgemäße Substituenten ersetzt werden.

Salze von Verbindung der Formel (I) können in an sich bekannter Weise hergestellt werden. So erhält man beispielsweise Salze von Verbindungen der Formel (I) mit Basen durch Behandeln der freien Verbindungen mit einer geeigneten Base oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens.

Salze von Verbindungen der Formel (I) können in üblicher Weise in die freien Verbindungen der Formel (I) überführt werden, z.B. durch Behandeln mit einer geeigneten Säure oder einem geeigneten Ionenaustauscherreagens.

Salze von Verbindungen der Formel (I) können in an sich bekannter Weise in andere Salze einer Verbindung der Formel (I) umgewandelt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können in Form eines der möglichen Isomeren oder als Gemisch derselben, z.B. je nach Anzahl, absoluter und relativer Konfiguration von im Molekül auftretenden asymmetrischen Kohlenstoffatomen und/oder je nach Konfiguration von im Molekül auftretenden nichtaromatischen Doppelbindungen, als reine Isomere, wie Antipoden und/oder Diastereomere, oder als Isomerengemische, wie Enantiomerengemische, z.B. Racemate, Diastereomerengemische oder Racematgemische, vorliegen. Die Erfindung betrifft sowohl die reinen Isomeren als auch alle möglichen Isomerengemische und ist vor- und nachstehend jeweils entsprechend zu verstehen, auch wenn stereochemische Einzelheiten nicht in jedem Fall speziell erwähnt werden.

Verfahrensgemäß - je nach Wahl der Ausgangsstoffe und Arbeitsweisen - oder anderweitig erhältliche Diastereomerengemische, Racematgemische und Gemische von Doppelbindungsisomeren von Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können auf Grund der physikalisch-chemischen Unterschiede der Bestandteile in bekannter Weise in die reinen Diastereomeren oder Racemate aufgetrennt werden, beispielsweise durch fraktionierte Kristallisation, Destillation und/oder Chromatographie.

Entsprechend erhältliche Enantiomerengemische, wie Racemate, lassen sich nach bekannten Methoden in die optischen Antipoden zerlegen, beispielsweise durch Umkristallisation aus einem optisch aktiven Lösungsmittel, durch Chromatographie an chiralen Adsorbentien, z.B. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) an Acetylcellulose, mit

Hilfe von geeigneten Mikroorganismen, durch Spaltung mit spezifischen, immobilisierten Enzymen, über die Bildung von Einschluss-verbindungen, z.B. unter Verwendung chiraler Kronenether, wobei nur ein Enantiomeres komplexiert wird, oder durch Überführung in diastereomere Salze und Trennung des auf diese Weise erhaltenen Diastereomeren-gemisches, z.B. auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeiten durch fraktionierte Kristallisation, in die Diastereomeren, aus denen das gewünschte Enantiomere durch Einwirkung geeigneter Mittel freigesetzt werden kann.

Ausser durch Auftrennung entsprechender Isomerengemische können reine Diastereomere bzw. Enantiomere erfindungsgemäss auch durch allgemein bekannte Methoden der dia-stereoselektiven bzw. enantioselektiven Synthese erhalten werden, z.B. indem man das erfindungsgemäss Verfahren mit Edukten mit entsprechend geeigneter Stereochemie ausführt.

Vorteilhaft isoliert bzw. synthetisiert man jeweils das biologisch wirksamere Isomere, z.B. Enantiomere oder Diastereomere, oder Isomerengemisch, z.B. Enantiomeren-gemisch oder Diastereomerengemisch, sofern die einzelnen Komponenten unterschiedliche biologische Wirksamkeit besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I) in freier Form oder in Salzform, können auch in Form ihrer Hydrate erhalten werden und/oder andere, beispielsweise gegebenenfalls zur Kristallisation von in fester Form vorliegenden Verbindungen verwendete, Lösungsmittel einschliessen.

Die Erfindung betrifft alle diejenigen Ausführungsformen des Verfahrens, nach denen man von einer auf irgendeiner Stufe des Verfahrens als Ausgangs- oder Zwischenprodukt erhältlichen Verbindung ausgeht und alle oder einige der fehlenden Schritte durchführt oder einen Ausgangsstoff in Form eines Derivates bzw. Salzes und/oder seiner Racemate bzw. Antipoden verwendet oder insbesondere unter den Reaktionsbedingungen bildet.

Beim Verfahren der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise solche Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte, jeweils in freier Form oder in Salzform, verwendet, welche zu den eingangs als besonders wertvoll geschilderten Verbindungen der Formel (I) bzw. deren Salzen führen.

Die Erfindung betrifft insbesondere die in den Beispielen H1 bis H11 beschriebenen Herstellungsverfahren.

Die Erfindung betrifft ebenfalls, soweit sie neu sind, die Zwischenprodukte der Formeln (II) bis (XXIX), und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform. Es gelten für diese Verbindungen die gleichen Bevorzugungen wie für die Verbindungen der Formel (I).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung bei günstiger Warmblüter-, Fisch- und Pflanzenverträglichkeit bereits bei niedrigen Anwendungskonzentrationen präventiv und/oder kurativ wertvolle Wirkstoffe mit einem sehr günstigen bioziden Spektrum. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe sind gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien von normal sensiblen, aber auch von resistenten, tierischen Schädlingen, wie Insekten oder Vertretern der Ordnung Acarina, wirksam. Die insektizide oder akarizide Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe kann sich dabei direkt, d.h. in einer Abtötung der Schädlinge, welche unmittelbar oder erst nach einiger Zeit, beispielsweise bei einer Häutung, eintritt, oder indirekt, z.B. in einer verminderten Eiablage und/oder Schlupfrate, zeigen, wobei die gute Wirkung einer Abtötungsrate (Mortalität) von mindestens 50 bis 60% entspricht.

Zu den erwähnten tierischen Schädlingen gehören beispielsweise jene, welche in der Europäischen Patentanmeldung EP-A-736'252 Seite 5, Zeile 55, bis Seite 6, Zeile 55, erwähnt sind. Die dort erwähnten Schädlinge sind daher per Referenz im vorliegenden Erfindungsgegenstand miteingeschlossen. Besonders eignen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Bekämpfung von *Boophilus microplus*, *Nilaparvata lugens* und *Tetranychus urticae*, vorzugsweise zur Bekämpfung dieser Schädlinge in Gemüse-, Obst- und Reiskulturen.

Mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen kann man insbesondere an Pflanzen, vor allem an Nutz- und Zierpflanzen in der Landwirtschaft, im Gartenbau und im Forst, oder an Teilen, wie Früchten, Blüten, Laubwerk, Stengeln, Knollen oder Wurzeln, solcher Pflanzen auftretende Schädlinge des erwähnten Typus bekämpfen, d.h. eindämmen oder vernichten, wobei zum Teil auch später zuwachsende Pflanzenteile noch gegen diese Schädlinge geschützt werden.

Als Zielkulturen kommen insbesondere Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Mais oder Sorghum; Rüben, wie Zucker- oder Futterrüben; Obst, z.B. Kern-, Stein- und Beerenobst, wie Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen oder Beeren, z.B. Erdbeeren, Himbeeren oder Brombeeren; Hülsenfrüchte, wie Bohnen, Linsen, Erbsen oder Soja; Oelfrüchte, wie Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao oder

Erdnüsse; Gurkengewächse, wie Kürbisse, Gurken oder Melonen; Fasergewächse, wie Baumwolle, Flachs, Hanf oder Jute; Citrusfrüchte, wie Orangen, Zitronen, Pampelmusen oder Mandarinen; Gemüse, wie Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln oder Paprika; Lorbeergewächse, wie Avocado, Cinnamomum oder Kampfer; sowie Tabak, Nüsse, Kaffee, Eierfrüchte, Zuckerrohr, Tee, Pfeffer, Weinreben, Hopfen, Bananengewächse, Naturkautschukgewächse und Zierpflanzen in Betracht.

Weitere Anwendungsgebiete der erfindungsgemässen Wirkstoffe sind der Schutz von Vorräten und Lagern und von Material sowie im Hygienesektor insbesondere der Schutz von Haus- und Nutztieren vor Schädlingen des erwähnten Typus.

Die Erfindung betrifft daher auch Schädlingsbekämpfungsmittel, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Verhältnissen zu wählende, emulgierbare Konzentrate, Suspensionskonzentrate, direkt versprüh- oder verdünnbare Lösungen, streichfähige Pasten, verdünnte Emulsionen, Spritzpulver, lösliche Pulver, dispersierbare Pulver, benetzbare Pulver, Stäubemittel, Granulate oder Verkapselungen in polymeren Stoffen, welche mindestens einen der erfindungsgemässen Wirkstoffe enthalten.

Der Wirkstoff wird in diesen Mitteln in reiner Form, ein fester Wirkstoff z.B. in einer speziellen Korngrösse, oder vorzugsweise zusammen mit mindestens einem der in der Formulierungstechnik üblichen Hilfsstoffe, wie Streckmitteln, z.B. Lösungsmitteln oder festen Trägerstoffen, oder wie oberflächenaktiven Verbindungen (Tensiden), eingesetzt.

Als Formulierungshilfsstoffe dienen beispielsweise feste Trägerstoffe, Lösungsmittel, Stabilisatoren, "slow release"-Hilfsstoffe, Farbstoffe und gegebenenfalls oberflächenaktive Stoffe (Tenside). Als Träger- und Hilfsstoffe kommen hierbei alle bei Pflanzenschutzmitteln, insbesondere bei Schneckenbekämpfungsmitteln, üblicherweise verwendeten Stoffe in Frage. Als Hilfsstoffe, wie Lösungsmittel, feste Trägerstoffe, oberflächenaktive Verbindungen, nichtionische Tenside, kationische Tenside, anionische Tenside und weitere Hilfsstoffe in den erfindungsgemäss eingesetzten Mitteln, kommen beispielweise die gleichen in Frage, wie sie in EP-A-736'252 beschrieben sind; sie sind per Referenz im vorliegenden Erfindungsgegenstand eingeschlossen.

Die Mittel enthalten in der Regel 0,1 bis 99%, insbesondere 0,1 bis 95%, Wirkstoff und 1 bis 99,9%, insbesondere 5 bis 99,9%, mindestens eines festen oder flüssigen Hilfsstoffes, wobei in der Regel 0 bis 25%, insbesondere 0,1 bis 20%, der Mittel Tenside sein können (%) bedeutet jeweils Gewichtsprozent). Während als Handelsware eher konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel, die we-

sentlich geringere Wirkstoffkonzentrationen aufweisen. Bevorzugte Mittel setzen sich insbesondere folgendermassen zusammen (% = Gewichtsprozent):

Emulgierbare Konzentrate:

Wirkstoff: 1 bis 95%, vorzugsweise 5 bis 20%

Tensid: 1 bis 30%, vorzugsweise 10 bis 20 %

Lösungsmittel: 5 bis 98%, vorzugsweise 70 bis 85%

Stäubemittel:

Wirkstoff: 0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,1 bis 1%

fester Trägerstoff: 99,9 bis 90%, vorzugsweise 99,9 bis 99%

Suspensionskonzentrate:

Wirkstoff: 5 bis 75%, vorzugsweise 10 bis 50%

Wasser: 94 bis 24%, vorzugsweise 88 bis 30%

Tensid: 1 bis 40%, vorzugsweise 2 bis 30%

Benetzbare Pulver:

Wirkstoff: 0,5 bis 90%, vorzugsweise 1 bis 80%

Tensid: 0,5 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15%

fester Trägerstoff: 5 bis 99%, vorzugsweise 15 bis 98%

Granulate:

Wirkstoff: 0,5 bis 30%, vorzugsweise 3 bis 15%

fester Trägerstoff: 99,5 bis 70%, vorzugsweise 97 bis 85%

Die Wirkung der erfindungsgemässen Verbindungen und der sie enthaltenden Mittel gegen tierische Schädlinge lässt sich durch Zusatz von anderen Insektiziden, Akariziden oder Nematiziden wesentlich verbreitern und an gegebene Umstände anpassen. Als Zusätze kommen zum Beispiel Vertreter der folgenden Wirkstoffklassen in Betracht: Organische Phosphorverbindungen, Nitrophenole und Derivate, Formamidine, Harnstoffe, Carbamate, Pyrethroide, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Neonicotinoide und Bacillus thuringiensis-Präparate.

Besonders geeignete Mischungspartner sind etwa: Azamethiphos; Chlorgenvinphos; Cypermethrin, Cypermethrin high-cis; Cyromazine; Diafenthiuron; Diazinon; Dichlorvos; Dicrotophos; Dicyclanil; Fenoxy carb; Fluazuron; Furathiocarb; Isazofos; Jodfenphos; Kino-

prene; Lufenuron; Methacriphos; Methidathion; Monocrotophos; Phosphamidon; Profenofos; Diofenolan; eine Verbindung erhältlich aus dem *Bacillus thuringiensis* Stamm GC91 oder aus dem Stamm NCTC11821; Pymetrozine; Bromopropylate; Methoprene; Disulfoton; Quinalphos; Tau-Fluvalinate; Thiocyclam; Thiometon; Aldicarb; Azinphos-Methyl; Benfuracarb; Bifenthrin; Buprofezin; Carbofuran; Dibutylaminothio; Cartap; Chlorfluazuron; Chlorpyrifos; Cyfluthrin; Lambda-Cyhalothrin; Alpha-Cypermethrin; Zeta-Cypermethrin; Delta-methrin; Diflubenzuron; Endosulfan; Ethiofencarb; Fenitrothion; Fenobucarb; Fenvalerate; Formothion; Methiocarb; Heptenophos; Imidacloprid; Isoprocarb; Methamidophos; Methomyl; Mevinphos; Parathion; Parathion-Methyl; Phosalone; Pirimicarb; Propoxur; Teflubenzuron; Terbufos; Triazamate; Fenobucarb; Tebufenozide; Fipronil; Beta-Cyfluthrin; Silafluofen; Fenpyroximate; Pyridaben; Fenazaquin; Pyriproxyfen; Pyrimidifen; Nitenpyram; Acetamiprid; Avermectin B1 (Abamectin); Emamectin; Emamectin-Benzoat; Spinosad; ein Pflanzenextrakt welches gegen Insekten aktiv ist; ein Präparat welches Nematoden enthält und welches gegen Insekten aktiv ist; ein Präparat erhältlich aus *Bacillus subtilis*; ein Präparat welches Pilze enthält und welches gegen Insekten aktiv ist; ein Präparat welches Viren enthält und welches gegen Insekten aktiv ist; Chlорfenapyr; Acephate; Acrinathrin; Alanycarb; Alpha-methrin; Amitraz; Az 60541; Azinphos A; Azinphos M; Azocyclotin; Bendiocarb; Bensultap; Beta-Cyfluthrin; Bpmc; Brofenprox; Bromophos A; Bufencarb; Butocarboxim; Butylpyridaben; Cadusafos; Carbaryl; Carbophenothion; Chloethocarb; Chlorethoxyfos; Chlormephos; Cis-Resmethrin; Clopythrin; Clofentezine; Cyanophos; Cycloprothrin; Cyhexatin; Demeton M; Demeton S; Demeton-S-Methyl; Dichlofenthion; Diclidophos; Diethion; Dimethoate; Dimethylvinphos; Dioxathion; Edifenphos; Esfenvalerate; Ethion; Ethofenprox; Ethoprophos; Etriphos; Fenamiphos; Fenbutatin Oxide; Fenothiocarb; Fenpropothrin; Fenpyrad; Fenthion; Fluazinam; Flucycloxuron; Flucythrinate; Flufenoxuron; Flufenprox; Fonophos; Fosthiazate; Fubfenprox; HCH; Hexaflumuron; Hexythiazox; IKI-220; Iprobenfos; Isofenphos; Isoxathion; Ivermectin; Malathion; Mecarbam; Mesulfenphos; Metaldehyde; Metolcarb; Milbemectin; Moxidectin; Naled; Nc 184; Omethoate; Oxamyl; Oxydemeton M; Oxydeprofos; Permethrin; Phentoate; Phorate; Phosmet; Phoxim; Pirimiphos M; Pirimiphos E; Promecarb; Propaphos; Prothiofos; Prothoate; Pyrachlophos; Pyridaphenthion; Pyresmethrin; Pyrethrum; Tebufenozide; Salithion; Sebufos; Sulfotep; Sulprofos; Tebufenpyrad; Tebupirimphos; Tefluthrin; Temephos; Terbam; Tetrachlorvinphos; Thiacloprid; Thiafenox; Thiodicarb; Thiofanox; Thionazin; Thuringiensin; Tralomethrin; Triarthene; Triazophos; Triazuron; Trichlorfon; Triflumuron; Trimethacarb; Vamidothion; Xylilcarb; YI 5301/5302; Zetamethrin; DPX-MP062 – Indoxacarb; Methoxyfenozide; Bifenazate; XMC (3,5-Xylyl Methylcarba-

mate); oder das Pilz Pathogen Metarhizium Anisopliae; ganz besonders Fipronil, Thiamethoxam, oder Lambda-cyhalothrin.

Die erfindungs-gemässen Mittel können auch weitere feste oder flüssige Hilfsstoffe, wie Stabilisatoren, z.B. gegebenenfalls epoxidierte Pflanzenöle (z.B. epoxidiertes Kokosnussöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z.B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel und/oder Haftmittel, sowie Düngemittel oder andere Wirkstoffe zur Erzielung spezieller Effekte, z.B. Akarizide, Bakterizide, Fungizide, Nematozide, Molluskizide oder selektive Herbizide, enthalten.

Die erfindungsgemässen Mittel werden in bekannter Weise hergestellt, bei Abwesenheit von Hilfsstoffen z.B. durch Mahlen, Sieben und/oder Pressen eines festen Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches, z.B. auf eine bestimmte Korngrösse, und bei Anwesenheit von mindestens einem Hilfsstoff z.B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen des Wirkstoffs oder Wirkstoffgemisches mit dem (den) Hilfsstoff(en). Diese Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Mittel und die Verwendung der Verbindungen der Formel (I) zur Herstellung dieser Mittel bilden ebenfalls einen Gegenstand der Erfindung.

Die Anwendungsverfahren für die Mittel, also die Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus, wie, je nach angestrebten Zielen und gegebenen Verhältnissen zu wählendes, Versprühen, Vernebeln, Bestäuben, Bestreichen, Beizen, Streuen oder Giessen, und die Verwendung der Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen des erwähnten Typus sind weitere Gegenstände der Erfindung. Typische Anwendungskonzentrationen liegen dabei zwischen 0,1 und 1000 ppm, bevorzugt zwischen 0,1 und 500 ppm, Wirkstoff. Die Aufwandmengen pro Hektar betragen im allgemeinen 1 bis 2000 g Wirkstoff pro Hektar, insbesondere 10 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 20 bis 600 g/ha.

Ein bevorzugtes Anwendungsverfahren auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes ist das Aufbringen auf das Blattwerk der Pflanzen (Blattapplikation), wobei sich Applikationsfrequenz und Aufwandmenge auf den Befallsdruck des jeweiligen Schädlings ausrichten lassen. Der Wirkstoff kann aber auch durch das Wurzelwerk in die Pflanzen gelangen (systemische Wirkung), indem man den Standort der Pflanzen mit einem flüssigen Mittel tränkt oder den Wirkstoff in fester Form in den Standort der Pflanzen, z.B. in den Boden, einbringt, z.B. in Form von Granulat (Bodenapplikation). Bei Wasserreiskulturen kann man solche Granulate dem überfluteten Reisfeld zudosieren.

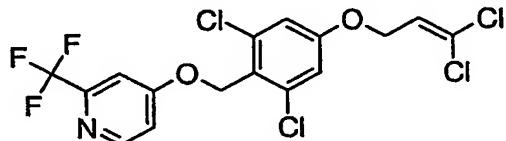
Die erfindungsgemässen Mittel eignen sich auch für den Schutz von pflanzlichem Vermehrungsgut, einschliesslich genetisch modifiziertem Vermehrungsgut, z.B. Saatgut, wie

Früch-ten, Knollen oder Körnern, oder Pflanzenstecklingen, vor tierischen Schädlingen. Das Vermehrungsgut kann dabei vor dem Ausbringen mit dem Mittel behandelt, Saatgut z.B. vor der Aussaat gebeizt, werden. Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe können auch auf Samenkörner aufgebracht werden (Coating), indem man die Körner entweder in einem flüssigen Mittel tränkt oder sie mit einem festen Mittel beschichtet. Das Mittel kann auch beim Ausbringen des Vermehrungsguts auf den Ort der Ausbringung, z.B. bei der Aussaat in die Saatfurche, appliziert werden. Diese Behandlungsverfahren für pflanzliches Vermehrungsgut und das so behandelte pflanzliche Vermehrungsgut sind weitere Gegenstände der Erfindung.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Sie schränken die Erfindung nicht ein. Temperaturen sind in Grad Celsius, Mischungsverhältnisse von Lösungsmitteln in Volumenanteilen angegeben. Bei den Angaben zu den NMR-Spektren bedeuten DMSO: Dimethylsulfoxid, s: Singulett, t: Tripplett, d: Dublett, q: Quartett, m: Multiplett.

Herstellungsbeispiele

Beispiel H1): Herstellung 4-{2-[2,6-Dichloro-4-(3,3-dichlorallyloxy)-benzyloxy]-ethoxy}-2-trifluoromethyl-pyridin der Formel

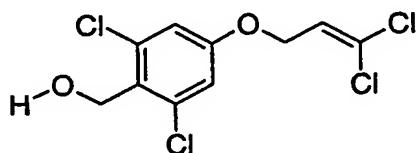


1) 13.5 g Natriumhydroxyd werden in 40 ml Wasser gelöst. 50 g 3,5-Dichlorphenol werden eingetragen und die Mischung auf 45° erwärmt. Bei dieser Temperatur werden während 18 Stunden 70ml wässrige Formaldehyd-Lösung 36,5% zutropft. Danach werden bei Raumtemperatur 350 ml Wasser zugegeben und mit Essigsäure angesäuert. Das ausgefallene Rohprodukt wird abfiltriert, in Ethylacetat gelöst, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man 4-Hydroxymethyl-3,5-dichlorphenol.

¹H NMR (DMSO) 300MHz: 7.0 (s,2H), 5.1 (t,1H), 4.7 (d,2H).

2) 18 g 4-Hydroxymethyl-3,5-dichlorphenol werden in 600 ml Aceton gelöst. Dazu werden 19.3 g Kaliumcarbonat und eine Spatelspitze Kaliumiodid gegeben. In die Suspension werden 18.8 ml 1,1,1,3-Tetrachlorpropan getropft. Nach Ausrühren während 30 Stunden bei 50° wird abgekühlt, filtriert und eingeengt. Das Rohprodukt wird in Ethylacetat gelöst, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Reinigung

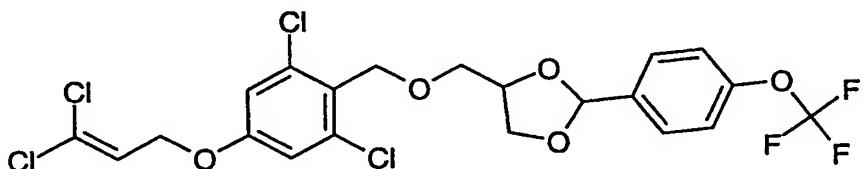
über Kieselgel erhält man [2,6-dichloro-4-(3,3-dichloro-allyl-oxy)-phenyl]-methanol der Formel



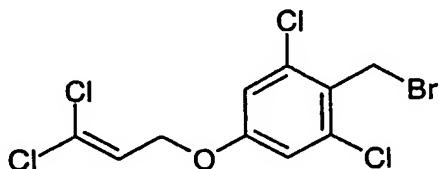
¹H NMR (DMSO) 300MHz: 7.1 (s,2H), 6.4 (t,1H), 5.0 (t,1H), 4.7 (d,2H), 4.5 (d,2H).

3) Bei 0°C werden 44 µl Azodicarbonsäure-diisopropylester zu 54 mg Triphenylphosphin in 1 ml Toluol gegeben. Nach 40 Minuten wird eine Lösung von 50 mg [2,6-dichloro-4-(3,3-dichloro-allyl-oxy)-phenyl]-methanol und 30 mg 4-Hydroxy-2-trifluoromethyl-pyridin in 2 ml Toluol zugetropft. Nach einer 45 Minuten bei 0°C und 18 Stunden bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch eingeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung (Verbindung 1.14).

Beispiel H2): Herstellung von 4-[2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzyloxymethyl]-2-(4-trifluoromethoxyphenyl)-[1,3]dioxolan der Formel

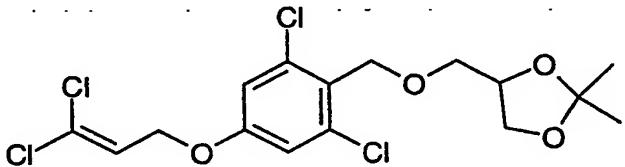


1) Bei Raumtemperatur und unter einer Stickstoffatmosphäre werden 3.01 g [2,6-dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-phenyl]-methanol in 17 ml Dimethylformamid gelöst. Dazu werden 3.81 g Triphenylphosphin und anschliessend 3.65 g Tetrabrommethan gegeben. Nach 2 Stunden werden 10 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Wasser gegossen und das Rohprodukt mit Ethylacetat extrahiert. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man 2-Bromomethyl-1,3-dichloro-5-(3,3-dichloroallyloxy)-benzol der Formel



¹H NMR (300 MHz) CDCl₃: 6.7 (s, 2H), 5.95 (t, 1H), 4.55 (s, 2H), 4.45 (d, 2H).

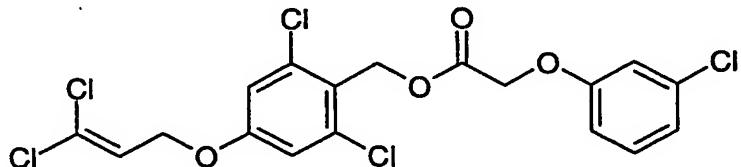
2) Bei Raumtemperatur und unter einer Stickstoffatmosphäre werden 520 mg Natriumhydrid (55%) in 15 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Dazu werden 1.65 g DL-Iso-propylidenglyzerin gelöst in 3 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 30 Minuten werden 2.89 g 2-Bromomethyl-1,3-dichloro-5-(3,3-dichloroallyloxy)-benzen gelöst in 5 ml Tetrahydrofuran zugegeben. Nach 3.5 Stunden werden zuerst 3 ml Wasser und danach 20 ml gesättigte Kochsalz-Lösung zugesetzt. Das Rohprodukt wird mit Ethylacetat extrahiert. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man 4-[2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzyloxymethyl]-2,2-dimethyl-[1,3]dioxolan der Formel



¹H NMR (300 MHz) CDCl₃: 6.85 (s, 2H), 6.1 (t, 1H), 4.75 (d, 2H), 4.6 (d, 2H), 4.25 (q, 1H), 4.1 (dd, 1H), 3.75 (dd, 1H), 3.65 (dd, 1H), 3.5 (dd, 1H), 1.4 (s, 3H), 1.35 (s, 3H).

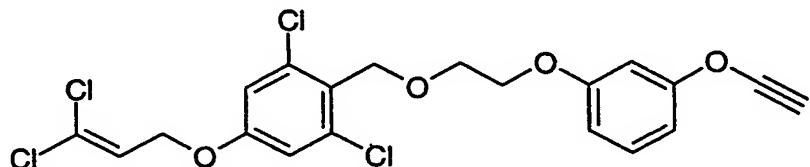
3) Bei Raumtemperatur und unter einer Stickstoffatmosphäre werden 2.04 g 4-[2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzyloxymethyl]-2,2-dimethyl-[1,3]dioxolan in 25 ml Toluol gelöst. Dazu werden 0.95 ml 4-(Trifluoromethoxy)-benzaldehyd und 93.2 mg p-Toluolsulfonsäure gegeben. Nach Ausrühren bei 80° während 5 Stunden wird abgekühlt und auf gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen. Das Rohprodukt wird mit Ethylacetat extrahiert. Durch Reinigung über Kieselgel erhält man zwei isomere Formen der Titelverbindung (Verbindung 2.3).

Beispiel H3): Herstellung von (3-Chlorophenoxy)-essigsäure-2,6-dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzylester der Formel

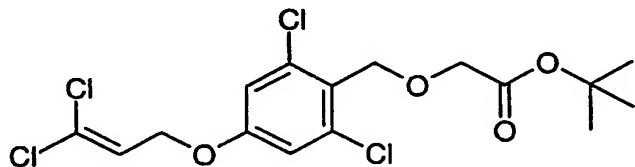


Bei 0°C werden 35 mg 4-Trifluoromethylbenzoësäure, 50 mg [2,6-dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-phenyl]-methanol und 22 mg 4-(Dimethylamino)-pyridin in 3 ml Dichlormethan gelöst vorgelegt. Dazu werden 35 mg N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimid Hydrochlorid gegeben. Nach 2 Stunden bei 0°C und 18 Stunden bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch über Kieselgel filtriert und eingeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung (Verbindung 3.5)

Beispiel H4): Herstellung von 1,3-Dichloro-5-(3,3-dichlorallyloxy)-2-[2-(3-ethynyloxy-phenoxy)-ethoxymethyl]-benzol der Formel

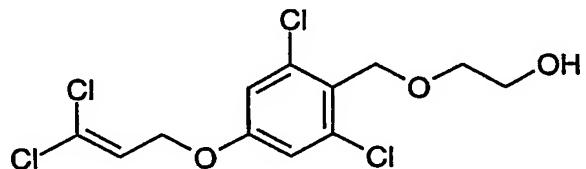


1) Bei 10°C werden 5 g [2,6-dichloro-4-(3,3-dichlorallyloxy)-phenyl]-methanol, 4.9 ml Bromessigsäure-tert-butylester und 1.4 g Tetrabutylammoniumsulfat in 75 ml Benzol vorgelegt. Dazu werden 25 ml Natriumhydroxyd-Lösung 50% gegeben. Nach einer 4 Stunden bei 10°C wird die organische Phase abgetrennt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, getrocknet und eingeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man [2,6-Dichloro-4-(3,3-dichlorallyloxy)-benzyloxy]-essigsäure-tert-butylester der Formel



¹H-NMR (300 MHz) CDCl₃: 6.9 (s, 2H), 6.1 (t, 1H), 4.9 (s, 2H), 4.6 (d, 2H), 4.0 (s, 2H), 1.5 (s, 9H).

2) Bei -78°C werden 75 mg Lithiumaluminiumhydrid in 3 ml Diethylether suspendiert. Dazu wird eine Lösung von 500 mg [2,6-Dichloro-4-(3,3-dichlorallyloxy)-benzyl]-essigsäure-tert-butylester in 3 ml Diethylether getropft. Nach einer Stunde bei -78°C wird tropfenweise mit Ethylacetat und anschliessend bei 0°C mit Wasser versetzt. Nach dem Filtrieren über Kieselgel wird eingeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man 2-[2,6-Dichloro-4-(3,3-dichlorallyloxy)-benzyloxy]-ethanol der Formel

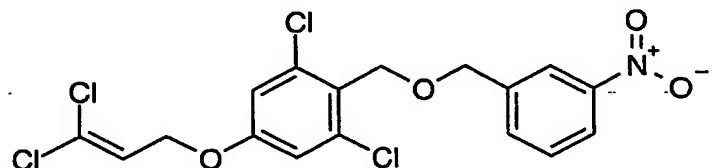


¹H NMR (300 MHz) CDCl₃: 6.9 (s, 2H), 6.1 (t, 1H), 4.8 (s, 2H), 4.6 (d, 2H), 3.7 (d, 2H), 3.6 (d, 2H).

3) Bei 0°C werden 36 µl Azodicarbonsäure-diisopropylester zu 157 mg Triphenylphosphin in 1 ml Toluol gegeben. Nach 40 Minuten wird eine Lösung von 50 mg 2-[2,6-Di-

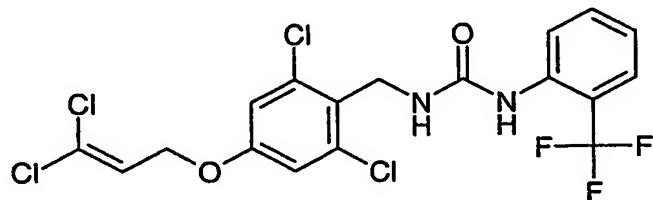
chloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzyloxy]-ethanol und 25 mg 3-Ethynyoxy-phenol in 3 ml Toluol/Tetrahydrofuran 4:1 zugetropft. Nach 45 Minuten bei 0°C und 18 Stunden bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch eingeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung (Verbindung 4.4).

Beispiel H5): Herstellung von 1,3-Dichloro-5-(3,3-dichloroallyloxy)-2-(3-nitrobenzyloxymethyl)-benzol der Formel

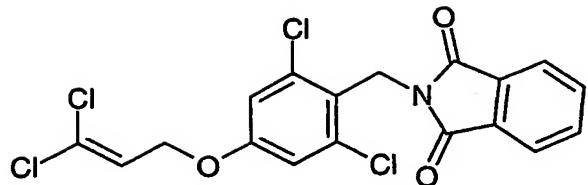


1) 18 mg Natriumhydrid werden in 1 ml Tetrahydrofuran bei 0°C suspendiert. Dazu werden 63 mg 3-Nitrobenzylalkohol gegeben. Nach 30 Minuten Ausrühren bei Raumtemperatur wird eine Lösung von 100 mg 2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzylbromid in 1 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Nach 2 Stunden bei 50°C wird auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig 10 ml Sole zugegeben. Das Rohprodukt wird mit Ethylacetat extrahiert. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung (Verbindung 5.9).

Beispiel H6): Herstellung von 1-[2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzyl]-3-(2-trifluoromethylphenyl)-harnstoff der Formel

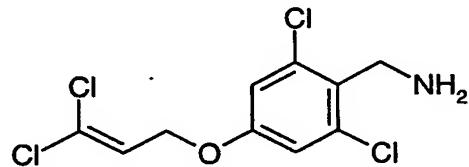


1) Bei 0°C werden 192 µl Azodicarbonsäurediisopropylester zu 268 mg Triphenylphosphin in 3 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach 20 Minuten wird eine Lösung von 250 mg 2-[2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzyloxy]-ethanol und 146 mg Phthalimid gelöst in 5 ml Toluol zugetropft. Nach 45 Minuten bei 0°C und 24 Stunden bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch eingeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man 2-[2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzyl]-isoindol-1,3-dion der Formel



¹H NMR (300 MHz) CDCl₃: 7.7 (m, 2H), 7.6 (m, 2H), 6.9 (s, 2H), 6.1 (t, 1H), 5.0 (s, 2H), 4.6 (d, 2H).

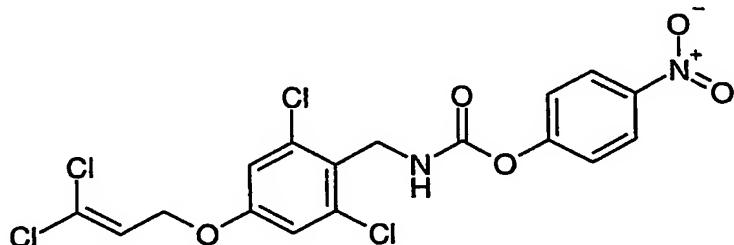
2) 100 mg 2-[2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzyl]-isoindol-1,3-dion werden in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst. Bei 65°C werden 210 µl Hydrazin Monohydrat gelöst in 5 ml Ethanol zugegeben. Nach 72 Stunden bei 65°C wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, filtriert und eingeengt. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Die Lösung wird getrocknet und eingeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man 6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzylamin der Formel



¹H NMR (300 MHz) CDCl₃: 6.8 (s, 2H), 6.05 (t, 1H), 4.55 (d, 2H), 3.95 (s, 2H), 1.9-1.6 (s, 2H).

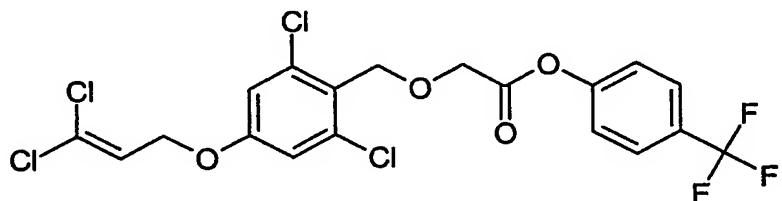
3) Bei Raumtemperatur werden 47 mg 2-Trifluoromethylphenylisocyanat in 1 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Zu diese Lösung werden 25 µl Triethylamin und 50 mg 2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzylamin gelöst in 2 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 2 Stunden bei Raumtemperatur werden 84 mg Kaliumsarcosinat und 10 ml Wasser zugegeben. Durch Extraktion mit Ethylacetat wird das Rohprodukt isoliert. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung (Verbindung 6.23).

Beispiel H7): Herstellung von [2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzyl]-carbamidsäure-4-nitrophenylester der Formel

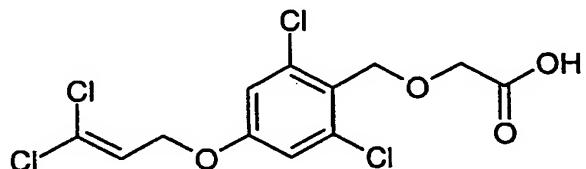


Bei 0°C werden 50 mg Chlorameisensäure-4-Nitrophenylester in 1 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Zu dieser Lösung werden 35 µl Triethylamin und 50 mg 2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzylamin gelöst in 2 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 2 Stunden wird auf Raumtemperatur erwärmt. Es werden 84 mg Kaliumsarcosinat und 10 ml Wasser zugegeben. Durch Extraktion mit Ethylacetat wird das Rohprodukt isoliert. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung (Verbindung 6.5).

Beispiel H8): Herstellung von [2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzyloxy]-essigsäure-4-trifluoromethylphenylester der Formel



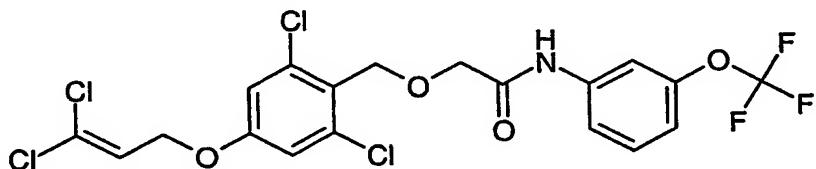
1) 500 mg [2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzyloxy]-essigsäure-tert-butylester werden in 2,5 ml Dichlormethan gelöst. Dazu werden 1.19 ml Trifluoressigsäure und 477 µl Triethylsilane gegeben. Nach 45 Minuten bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch eingeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man 2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzyloxy]-essigsäure der Formel



¹H NMR (300 MHz) CDCl₃: 6.7 (s,2H), 5.9 (t,1H), 4.7 (s,2H), 4.4 (d,2H), 4.0 (s,2H).

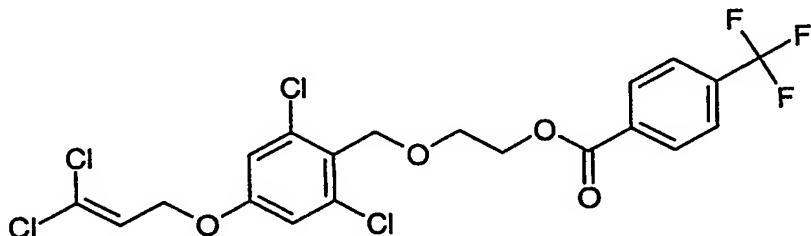
2) Bei 0°C werden 95 mg 2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzyloxy]-essigsäure, 47 mg 4-Trifluoromethylphenol und 36 mg 4-(Dimethylamino)-pyridin in 3 ml Dichlormethan gelöst vorgelegt. Dazu werden 56 mg N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimid Hydrochlorid gegeben. Nach 2 Stunden bei 0°C und 18 Stunden bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch über Kieselgel filtriert und eingeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung (Verbindung 7.2)

Beispiel H9): Herstellung von [2-[2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzyl-oxy]-N-(3-trifluoromethoxyphenyl)-acetamid der Formel



Bei Raumtemperatur werden 50 mg 2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzyloxy]-essigsäure 1 ml Dimethylformamid gelöst vorgelegt. Dazu werden 30 mg 3-Trifluoromethoxyanilin, 35 µl N-Ethylisopropylamin und 42 mg Bis-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-phosphinsäurechlorid gegeben. Nach 20 Stunden bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung (Verbindung 7.4)

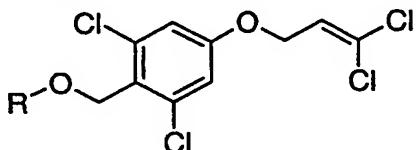
Beispiel H10): Herstellung von [4-Trifluoromethyl-benzoesäure-2-[2,6-dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzyloxy]-ethylester der Formel



Bei 0°C werden 50 mg 2-[2,6-Dichloro-4-(3,3-dichloroallyloxy)-benzyloxy]-ethanol, 30 mg 4-Trifluoromethylbenzoesäure und 19 mg 4-(Dimethylamino)-pyridin in 3 ml Dichlormethan gelöst vorgelegt. Dazu werden 30 mg N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimid Hydrochlorid gegeben. Nach 2 Stunden bei 0°C und 18 Stunden bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch über Kieselgel filtriert und eingeengt. Nach Reinigung über Kieselgel erhält man die Titelverbindung (Verbindung 8.11)

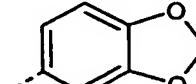
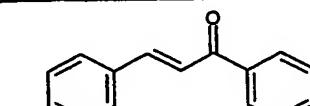
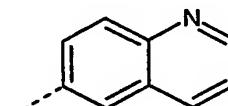
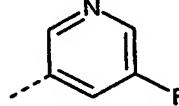
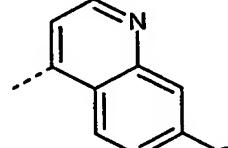
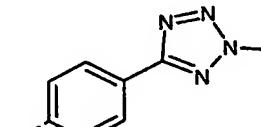
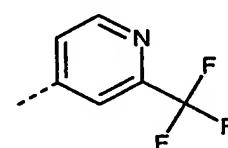
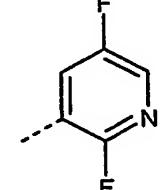
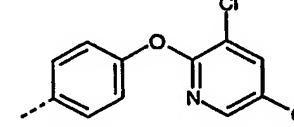
Beispiel H11): In analoger Weise wie vorstehend beschrieben können auch die weiteren Verbindungen der folgenden Tabellen 1 bis 8 hergestellt werden. In den Tabellen bedeutet die mit ---- angegebene Bindung die Verbindung des angegebenen Strukturteiles zur Grundstruktur; Smpt. bedeutet den Schmelzpunkt in °C.

Tabelle 1: Verbindungen der Formel



Nr.	R	¹ H-NMR (CDCl ₃) 300MHz	Phys. Daten
1.1			Oel
1.2		7.7 (d,2H), 7.25 (d,2H), 7.1 (s,2H), 6.35 (t,1H), 5.45 (s,2H), 4.85 (d,2H)	Oel
1.3		7.1 (m,1H), 6.8 (s,2H) 6.5 (m,3H), 6.0 (t,1H), 5.05 (s,2H), 4.55 (m,4H), 2.4 (m,1H).	Oel
1.4		7.35 (t,1H), 7.2 (m,3H), 6.85 (s,2H) 6.05 (t,1H), 5.15 (s,2H), 4.6 (d,2H).	Oel
1.5			Oel
1.6			Oel
1.7			Oel

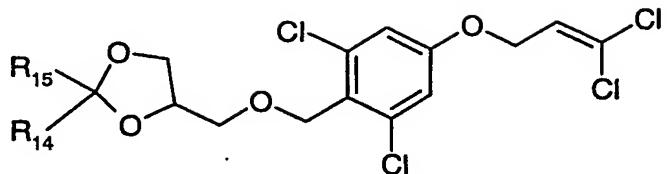
19.3.202

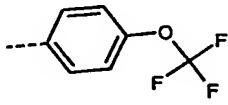
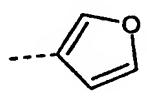
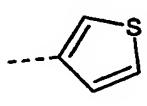
Nr.	R	$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)} 300\text{MHz}$	Phys. Daten
1.8		6.75 (s,2H), 6.55 (d,1H), 6.45 (s,1H), 6.3 (d,1H), 5.95 (t,1H), 5.75 (s,2H), 4.95 (s,2H), 4.5 (d,2H).	Oel
1.9		8.05-7.4 (m,9H), 7.05 (d,2H), 6.95 (s,2H), 6.15 (t,1H), 5.75 (s,2H), 4.65 (d,2H).	Oel
1.10			Oel
1.11			Oel
1.12		8.75 (s,1H), 8.0 (d,1H), 7.95 (s,1H), 7.3 (d,2H), 6.9 (s,2H), 6.85 (m,1H), 6.05 (t,1H), 5.35 (s,2H), 4.6 (d,2H).	Oel
1.13			Oel
1.14		8.8 (d,1H), 7.55 (m,1H), 7.3 (m,1H), 7.15 (s,2H), 6.35 (t,1H), 5.55 (s,2H), 4.85 (d,2H)	Oel
1.15			Oel
1.16			Oel

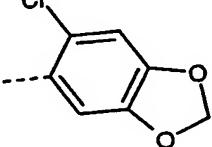
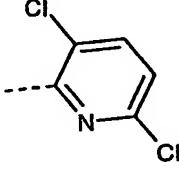
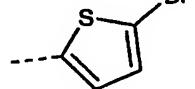
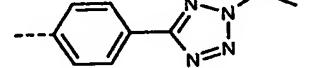
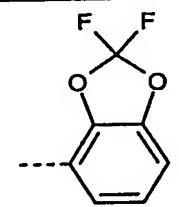
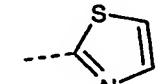
Nr.	R	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 300MHz	Phys. Daten
1.17		8.8 (s,1H), 6.9 (s,1H), 6.8 (s,2H), 6.0 (t,1H), 5.55 (s,2H), 4.5 (d,2H)	Oel
1.18			Oel
1.19			Oel
1.20			Oel
1.21		7.25-6.75 (m,4H), 6.7 (s,2H), 5.95 (t,1H), 5.05 (s,2H), 4.45 (d,2H), 2.35 (s,3H).	Oel
1.22			Oel
1.23		7.35 (s,4H), 6.85 (s,2H), 6.05 (t,1H), 5.65 (s,1H), 5.45 (s,2H), 4.55 (d,2H), 2.25 (s,3H).	Oel
1.24			Oel
1.25	2-Chloro-Phenyl		
1.26	3-Chloro-Phenyl		
1.27	4-Chloro-Phenyl		
1.28	3,4-Dichloro-Phenyl		
1.29	3,5-Dichloro-Phenyl		
1.30	2,4-Dichloro-Phenyl		

Nr.	R	$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)} 300\text{MHz}$	Phys. Daten
1.31	2-Bromo-Phenyl		
1.32	3-Bromo-Phenyl		
1.33	4-Bromo-Phenyl		
1.34	3,5-Dibromo-Phenyl		
1.35	2,4-Dibromo-Phenyl		
1.36	2-Fluoro-Phenyl		
1.37	3-Fluoro-Phenyl		
1.38	4-Fluoro-Phenyl		
1.39	3,5-Difluoro-Phenyl		
1.40	2,4-Difluoro-Phenyl		
1.41	2-Nitro-Phenyl		
1.42	3-Nitro-Phenyl		
1.43	4-Nitro-Phenyl		
1.44	2-Cyano-Phenyl		
1.45	3-Cyano-Phenyl		
1.46	3,5-Difluoromethyl-Phenyl		
1.47	3-Trifluoromethyl-Phenyl		
1.48	4-Trifluoromethyl-Phenyl		
1.49	2-Methyl-Phenyl		
1.50	3-Methyl-Phenyl		
1.51	4-Methyl-Phenyl		
1.52	3,5-Dimethyl-Phenyl		
1.53	3-Methoxy-Phenyl		
1.54	4-Methoxy-Phenyl		
1.55	3,5-Dimethoxy-Phenyl		
1.56	4-Acetyl-Phenyl		
1.57	4-Acetyl-2-Fluoro-Phenyl		
1.58	3-Trifluoromethyl-2-Pyridyl		
1.59	2-Chloro-5-Pyridyl		
1.60	2,6-Dichloro-4-Pyridyl		
1.61	3-Trifluoromethyl-2-Pyrimidyl		

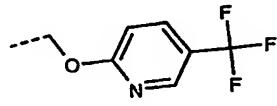
Tabelle 2: Verbindungen der Formel



Nr.	R ₁₄	R ₁₅	¹ H-NMR (CDCl ₃) 300MHz	Phys. Daten
2.1	-CH ₃	-CH ₃	6.85 (s, 2H), 6.1 (t, 1H), 4.75 (d, 2H), 4.6 (d, 2H), 4.25 (q, 1H), 4.1 (dd, 1H), 3.75 (dd, 1H), 3.65 (dd, 1H), 3.5 (dd, 1H), 1.4 (s, 3H), 1.35 (s, 3H).	Oel
2.2	-CH ₂ CF ₃	H		Oel
2.3		H	Isomer A 7.55 (d, 2H), 7.25 (d, 2H), 6.9 (s, 2H), 6.15 (t, 1H), 5.95 (s, 1H), 4.8 (s, 2H), 4.65 (d, 2H), 4.45 (q, 1H), 4.25 (dd, 1H), 3.9 (dd, 1H), 3.7 (m, 2H). Isomer B: 7.55 (d, 2H), 7.25 (d, 2H), 6.9 (s, 2H), 6.15 (t, 1H), 5.8 (s, 1H), 4.75 (d, 2H), 4.65 (d, 2H), 4.45 (q, 1H), 4.15 (m, 2H), 3.75 (m, 1H), 3.6 (m, 1H)	Oel
2.4		H	7.45 (d, 1H), 7.3 (s, 1H), 6.85 (s, 2H), 6.05 (t, 1H), 5.9 (s, 1H, Isomer A), 5.75 (s, 1H, Isomer B), 4.7 (m, 2H), 4.55 (d, 2H), 4.3 (m, 1H), 4.15-3.45 (m 4H).	Oel
2.5		H		Oel

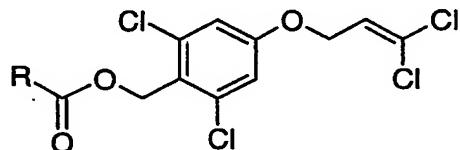
Nr.	R ₁₄	R ₁₅	¹ H-NMR (CDCl ₃) 300MHz		Phys. Daten
2.6		H	Isomer A 7.0 (s, 1H), 6.75 (s, 2H), 6.7 (s, 1H), 6.0 (m, 2H), 5.85 (s, 2H), 4.65 (m, 2H), 4.55 (d, 2H), 4.3-3.45 (m, 5H). Isomer B: 7.0 (s, 1H), 6.85 (s, 2H), 6.75 (s, 1H), 6.05 (m, 2H), 5.9 (s, 2H), 4.75 (m, 2H), 4.55 (d, 2H), 4.4-3.5 (m, 5H).		Oel
2.7		H	7.75 (d, 1H), 7.3 (d, 1H), 6.9 (s, 2H), 6.4 (s, 1H, Isomer A), 6.3 (s, 1H, Isomer B), 6.15 (t, 1H), 4.85-4.4 (m, 5H), 4.45 (m, 1H, Isomer A), 4.4 (m, 1H, Isomer B), 4.2-3.6 (m, 3H).		Oel
2.8		H	Isomer A: 6.85 (m, 4H), 6.25 (s, 1H), 6.05 (t, 1H), 5.9 (s, 1H), 4.7 (m, 2H), 4.55 (d, 2H), 4.3 (m, 1H), 4.15-3.45 (m, 4H). Isomer B: 7.05 (m, 4H), 6.25 (t, 1H), 6.1 (s, 1H), 4.9 (m, 2H), 4.75 (d, 2H), 4.55 (m, 1H), 4.35-3.7 (m, 4H).		Oel
2.9		H			Oel
2.10		H	Isomer A: 7.15 (m, 1H), 6.95 (m, 2H), 6.85 (s, 2H), 6.05 (m, 2H), 4.75 (s, 2H), 4.55 (d, 2H), 4.4 (q, 1H), 4.15 (dd, 1H), 3.85 (dd, 1H), 3.65 (m, 2H). Isomer B: 7.15 (m, 1H), 7.0 (m, 2H), 6.8 (s, 2H), 6.05 (t, 1H), 5.9 (s, 1H), 4.7 (m, 2H), 4.55 (d, 2H), 4.35 (q, 1H), 4.0 (m, 2H), 3.65 (dd, 1H), 3.55 (dd, 1H).		Oel
2.11		H	Isomer A: 7.85 (d, 1H), 7.35 (d, 1H), 6.9 (s, 2H), 6.25 (s, 1H), 6.15 (t, 1H), 4.8 (s, 2H), 4.65 (d, 2H), 4.5 (m, 1H), 4.25 (dd, 1H), 4.0 (dd, 1H), 3.7 (m, 2H). Isomer B: 7.95 (d, 1H), 7.5 (d, 1H), 7.0 (s, 2H), 6.25 (m, 2H), 4.9 (m, 2H), 4.75 (d, 2H), 4.6 (m, 1H), 4.25 (m, 2H), 3.9 (dd, 1H), 3.75 (dd, 1H).		Oel

Nr.	R ₁₄	R ₁₅	¹ H-NMR (CDCl ₃) 300MHz	Phys. Daten
2.12		H	Isomer A 7.75 (s, 1H), 7.4 (s, 1H), 6.7 (s, 2H), 5.9 (t, 1H), 5.7 (s, 1H), 4.6 (s, 2H), 4.45 (d, 2H), 4.2 (q, 1H), 3.95 (dd, 1H), 3.65 (dd, 1H), 3.45 (m, 2H). Isomer B 7.7 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 6.65 (s, 2H), 5.9 (t, 1H), 5.55 (s, 1H), 4.5 (s, 2H), 4.35 (d, 2H), 4.15 (m, 1H), 3.85 (dd, 1H), 3.75 (dd, 1H), 3.4 (m, 2H).	Oel
2.13		H		Oel
2.14		H	Isomer A: 7.65 (d, 1H), 6.9 (d, 1H), 6.75 (s, 2H), 6.0 (s, 1H), 5.95 (t, 1H), 4.65 (s, 2H), 4.45 (d, 2H), 4.25 (m, 1H), 4.0 (dd, 1H), 3.75 (dd, 1H), 3.5 (m, 2H). Isomer B: 7.6 (d, 1H), 6.95 (d, 1H), 6.7 (s, 2H), 5.95 (t, 1H), 5.85 (s, 1H), 4.6 (s, 2H), 4.45 (d, 2H), 4.25 (m, 1H), 3.95 (dd, 1H), 3.85 (dd, 1H), 3.45 (m, 2H).	Oel
2.15		H	6.9 (s, 2H), 6.15 (m, 2H), 6.95 (s, 1H), 4.8 (m, 2H), 4.65 (d, 2H), 4.55 (m, 1H, Isomer A), 4.4 (m, 1H, Isomer B), 4.2-3.6 (m, 7H).	Oel
2.16		H		Oel
2.17		H	Isomer A: 7.0 (s, 2H), 6.25 (s, 1H), 6.2 (t, 1H), 4.85 (s, 2H), 4.75 (d, 2H), 4.5 (m, 1H), 4.3 (dd, 1H), 4.05 (dd, 1H), 3.75 (m, 2H). Isomer B: 6.95 (s, 2H), 6.2 (t, 1H), 6.15 (s, 1H), 4.8 (s, 2H), 4.7 (d, 2H), 4.45 (m, 1H), 4.1 (m, 2H), 3.7 (m, 2H).	Oel
2.18		H		Oel

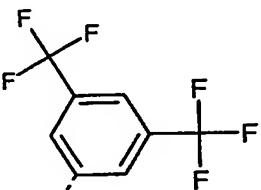
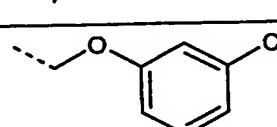
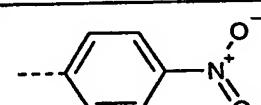
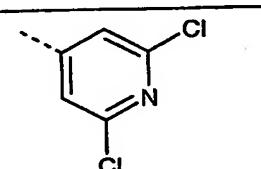
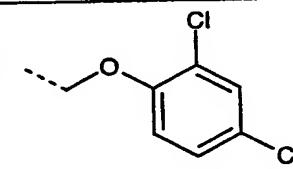
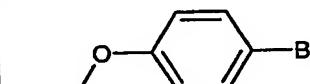
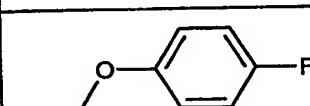
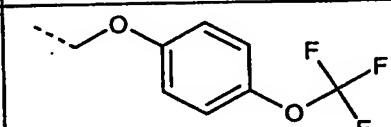
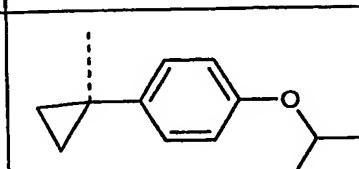
Nr.	R ₁₄	R ₁₅	¹ H-NMR (CDCl ₃) 300MHz		Phys. Daten
2.19		H			Oel
2.20	2-Chloro-Phenyl	H			
2.21	3-Chloro-Phenyl	H			
2.22	4-Chloro-Phenyl	H			
2.23	3,4-Dichloro-Phenyl	H			
2.24	3,5-Dichloro-Phenyl	H			
2.25	2,4-Dichloro-Phenyl	H			
2.26	2-Bromo-Phenyl	H			
2.27	3-Bromo-Phenyl	H			
2.28	4-Bromo-Phenyl	H			
2.29	3,5-Dibromo-Phenyl	H			
2.30	2,4-Dibromo-Phenyl	H			
2.31	2-Fluoro-Phenyl	H			
2.32	3-Fluoro-Phenyl	H			
2.33	4-Fluoro-Phenyl	H			
2.34	3,5-Difluoro-Phenyl	H			
2.35	2,4-Difluoro-Phenyl	H			
2.36	2-Nitro-Phenyl	H			
2.37	3-Nitro-Phenyl	H			
2.38	4-Nitro-Phenyl	H			
2.39	2-Cyano-Phenyl	H			
2.40	3-Cyano-Phenyl	H			
2.41	4-Cyano-Phenyl	H			
2.42	3,5-Difluoromethyl-Phenyl	H			
2.43	3-Trifluoromethyl-Phenyl	H			
2.44	4-Trifluoromethyl-Phenyl	H			
2.45	2-Methyl-Phenyl	H			
2.46	3-Methyl-Phenyl	H			

Nr.	R ₁₄	R ₁₅	¹ H-NMR (CDCl ₃) 300MHz		Phys. Daten
2.47	4-Methyl-Phenyl	H			
2.48	3,5-Dimethyl-Phenyl	H			
2.49	3-Methoxy-Phenyl	H			
2.50	4-Methoxy-Phenyl				
2.51	3,5-Dimethoxy-Phenyl	H			
2.52	4-Acetyl-Phenyl	H			
2.53	4-Acetyl-2-Fluoro-Phenyl	H			
2.54	3-Trifluoromethyl-2-Pyridyl	H			
2.55	2-Chloro-5-Pyridyl	H			
2.56	2,6-Dichloro-4-Pyridyl	H			
2.57	3-Trifluoromethyl-2-Pyrimidyl	H			

Tabelle 3: Verbindungen der Formel



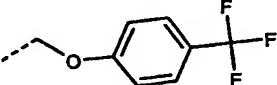
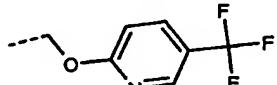
Nr.	R	¹ H-NMR (CDCl ₃) 300MHz	Phys. Daten
3.1			Oel
3.2		8.1 (d,2H), 7.6 (d,2H), 6.85 (s,2H), 6.05 (t,1H), 5.55 (s,2H), 4.6 (d,2H)	Oel
3.3			Oel

Nr.	R	$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)}\ 300\text{MHz}$	Phys. Daten
3.4			Oel
3.5		7.25 (t,1H), 7.0 (d,1H), 6.95 (s,3H), 6.85 (d,1H), 6.15 (t,1H), 5.5 (s,2H), 4.7 (m,4H)	Oel
3.6			Oel
3.7			Oel
3.8			Oel
3.9			Oel
3.10			Oel
3.11			Oel
3.12		7.3-6.8 (m,6H), 6.25 (t,1H), 5.3 (s,2H), 4.65 (d,2H), 4.55 (q,1H), 1.6 (m,2H), 1.35 (d,6H), 1.15 (m,2H).	Oel

193/02

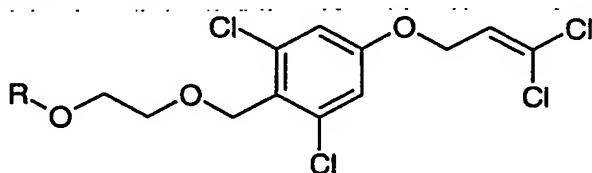
- 44 -

Nr.	R	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 300MHz	Phys. Daten
3.13		6.9 (s,2H), 6.1 (t,1H), 5.45 (s,2H), 4.85 (s,2H), 4.65 (d,2H)	Oel
3.14			Oel
3.15		7.3 (d,2H), 7.05 (d,2H), 6.8 (s,2H), 6.05 (t,1H), 5.2 (s,2H), 4.55 (d,2H), 1.6 (m,2H), 1.1 (m,2H).	Oel
3.16			Smpt: 63-64°C
3.17			Smpt: 107-108°C
3.18			Oel
3.19		8.9 (s,1H), 8.15 (s,1H), 7.1 (s,2H), 6.35 (t,1H), 5.6 (s,2H), 4.85 (d,2H), 2.05 (m,2H), 1.7 (m,2H).	Oel
3.20	CH_3		
3.21	C_2H_5		
3.22	$\text{n-C}_3\text{H}_7$		
3.23	$\text{n-C}_4\text{H}_9$		
3.24	$\text{n-C}_5\text{H}_{11}$		
3.25	$\text{i-C}_3\text{H}_7$		

Nr.	R	¹ H-NMR (CDCl ₃) 300MHz	Phys. Daten
3.26			
3.27			
3.28	2-Chloro-Phenyl		
3.29	3-Chloro-Phenyl		
3.30	4-Chloro-Phenyl		
3.31	3,4-Dichloro-Phenyl		
3.32	3,5-Dichloro-Phenyl		
3.33	2,4-Dichloro-Phenyl		
3.34	2-Bromo-Phenyl		
3.35	3-Bromo-Phenyl		
3.36	4-Bromo-Phenyl		
3.37	3,5-Dibromo-Phenyl		
3.38	2,4-Dibromo-Phenyl		
3.39	2-Fluoro-Phenyl		
3.40	3-Fluoro-Phenyl		
3.41	4-Fluoro-Phenyl		
3.42	3,5-Difluoro-Phenyl		
3.43	2,4-Difluoro-Phenyl		
3.44	2-Nitro-Phenyl		
3.45	3-Nitro-Phenyl		
3.46	2-Cyano-Phenyl		
3.47	3-Cyano-Phenyl		
3.48	4-Cyano-Phenyl		
3.49	3,5-Ditrifluoromethyl-Phenyl		
3.50	2-Methyl-Phenyl		
3.51	3-Methyl-Phenyl		
3.52	4-Methyl-Phenyl		
3.53	3,5-Dimethyl-Phenyl		
3.54	3-Methoxy-Phenyl		
3.55	4-Methoxy-Phenyl		
3.56	3,5-Dimethoxy-Phenyl		
3.57	4-Acetyl-Phenyl		

Nr.	R	$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)} 300\text{MHz}$	Phys. Daten
3.58	4-Acetyl-2-Fluoro-Phenyl		
3.59	3-Trifluoromethyl-2-Pyridyl		
3.60	2-Chloro-5-Pyridyl		
3.61	2,6-Dichloro-4-Pyridyl		
3.62	3-Trifluoromethyl-2-Pyrimidyl		

Tabelle 4: Verbindungen der Formel

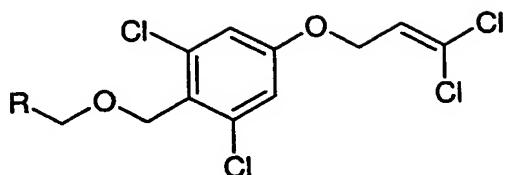


Nr.	R	$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)} 300\text{MHz}$	Phys. Daten
4.1	H		Oel
4.2		7.55 (d, 2H), 6.95 (d, 2H), 6.9 (s, 2H), 6.15 (t, 1H), 4.8 (s, 2H), 4.65 (d, 2H), 4.2 (t, 2H), 3.9 (t, 2H).	Oel
4.3			Oel
4.4		7.2 (t, 1H), 6.9 (s, 2H), 6.55 (m, 3H), 6.15 (t, 1H), 5.95 (s, 1H), 4.8 (s, 2H), 4.65 (s, 2H), 4.6 (d, 2H), 4.15 (t, 2H), 3.9 (t, 2H), 2.55 (s, 1H).	Oel
4.5			Oel
4.6			Oel
4.7		7.85 (d, 2H), 6.85 (d, 2H), 6.75 (s, 2H), 5.95 (t, 1H), 4.7 (s, 2H), 4.45 (d, 2H), 4.05 (t, 2H), 3.75 (t, 2H).	Oel

Nr.	R	¹ H-NMR (CDCl ₃) 300MHz	Phys. Daten
4.8			Oel
4.9			Oel
4.10			Smpt. 95-97
4.11		8.45 (s, 1H), 7.75 (d, 1H), 6.9 (s, 2H), 6.85 (d, 1H), 6.15 (t, 1H), 4.85 (s, 2H), 4.65 (d, 2H), 4.6 (t, 2H), 3.9 (t, 2H).	
4.12	CH ₃		
4.13	C ₂ H ₅		
4.14	n-C ₃ H ₇		
4.15	n-C ₄ H ₉		
4.16	n-C ₅ H ₁₁		
4.17	i-C ₃ H ₇		
4.18			
4.19			
4.20	2-Chloro-Phenyl		
4.21	3-Chloro-Phenyl		
4.22	4-Chloro-Phenyl		
4.23	3,4-Dichloro-Phenyl		
4.24	3,5-Dichloro-Phenyl		
4.25	2,4-Dichloro-Phenyl		
4.26	2-Bromo-Phenyl		
4.27	3-Bromo-Phenyl		
4.28	4-Bromo-Phenyl		
4.29	3,5-Dibromo-Phenyl		
4.30	2,4-Dibromo-Phenyl		

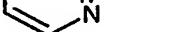
Nr.	R	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 300MHz	Phys. Daten
4.31	2-Fluoro-Phenyl		
4.32	3-Fluoro-Phenyl		
4.33	4-Fluoro-Phenyl		
4.34	3,5-Difluoro-Phenyl		
4.35	2,4-Difluoro-Phenyl		
4.36	2-Nitro-Phenyl		
4.37	3-Nitro-Phenyl		
4.38	2-Cyano-Phenyl		
4.39	3-Cyano-Phenyl		
4.40	4-Cyano-Phenyl		
4.41	3,5-Difluoromethyl-Phenyl		
4.42	3-Trifluoromethyl-Phenyl		
4.43	2-Methyl-Phenyl		
4.44	3-Methyl-Phenyl		
4.45	4-Methyl-Phenyl		
4.46	3,5-Dimethyl-Phenyl		
4.47	3-Methoxy-Phenyl		
4.48	4-Methoxy-Phenyl		
4.49	3,5-Dimethoxy-Phenyl		
4.50	4-Acetyl-Phenyl		
4.51	4-Acetyl-2-Fluoro-Phenyl		
4.52	3-Trifluoromethyl-2-Pyridyl		
4.53	2-Chloro-5-Pyridyl		
4.54	2,6-Dichloro-4-Pyridyl		

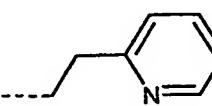
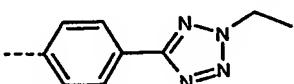
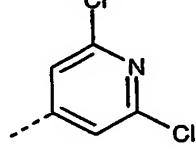
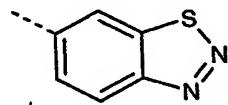
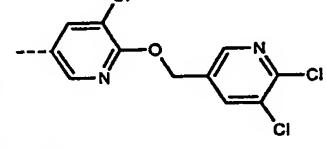
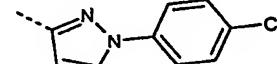
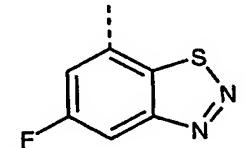
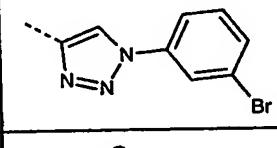
Tabelle 5: Verbindungen der Formel

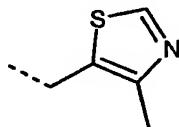
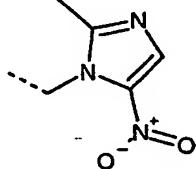
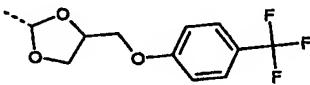
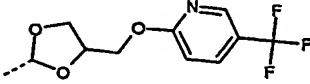
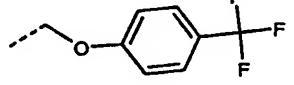
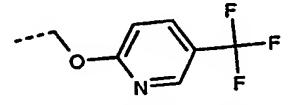


Nr.	R	$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)} 300\text{MHz}$	Phys. Daten
5.1			Oel
5.2			Oel
5.3		7.5 (d, 2H), 7.3 (d, 2H), 6.9 (s, 2H), 6.15 (t, 1H), 4.75 (s, 2H), 4.65 (d, 2H), 4.6 (s, 2H).	Oel
5.4			Oel
5.5		7.3 (d, 2H), 7.05 (d, 2H), 6.75 (s, 2H), 6.0 (t, 1H), 4.65 (s, 2H), 4.5 (d, 2H), 4.45 (s, 2H).	Oel
5.6		7.3 (d, 2H), 7.05 (d, 2H), 6.75 (s, 2H), 6.0 (t, 1H), 4.65 (s, 2H), 4.85 (s, 2H), 4.8 (d, 2H).	Oel
5.7			Oel
5.8		7.3-7.1 (m, 4H), 6.85 (s, 2H), 6.15 (t, 1H), 4.75 (s, 2H), 4.65 (d, 2H), 3.75 (t, 2H), 2.85 (t, 2H).	Oel
5.9		7.8 (d, 2H), 7.7 (d, 2H), 7.1 (s, 2H), 6.3 (t, 1H), 4.95 (s, 2H), 4.5 (d, 2H), 4.45 (s, 2H).	Oel

193-02

Nr.	R	$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)} 300\text{MHz}$	Phys. Daten
5.10			Oel
5.11		7.25 (s, 2H), 6.9 (s, 2H), 6.15 (t, 1H), 4.7 (s, 2H), 4.65 (d, 2H), 4.55 (s, 2H).	Oel
5.12			Oel
5.13			Oel
5.14		8.25 (s, 1H), 7.85 (s, 1H), 6.9 (s, 2H), 6.15 (t, 1H), 4.8 (s, 2H), 4.65 (d, 2H), 4.6 (s, 2H).	Oel
5.15			Oel
5.16		7.2-6.9 (m, 4H), 6.85 (s, 2H), 6.15 (t, 1H), 4.7 (s, 2H), 4.65 (d, 2H), 3.75 (t, 2H), 2.9 (t, 2H)	Oel
5.17			Oel
5.18		7.5-7.3 (m, 4H), 6.85 (s, 2H), 6.1 (t, 1H), 4.7 (s, 2H), 4.65 (d, 2H), 3.75 (t, 2H), 2.95 (t, 2H).	Oel
5.19			Oel
5.20			Oel

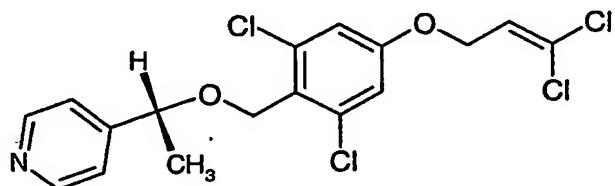
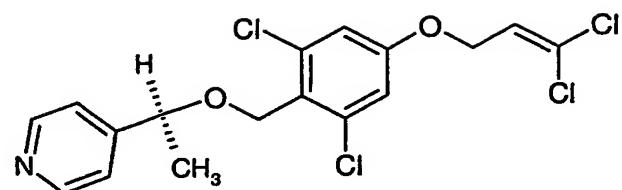
Nr.	R	$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)} 300\text{MHz}$	Phys. Daten
5.21			Oel
5.22			Oel
5.23			Oel
5.24			Oel
5.25			Oel
5.26			Oel
5.27			95-97
5.28			82-85
5.29			Oel
5.30		7.05 (d, 1H), 6.85 (m, 1H), 6.75 (m, 1H), 6.65 (s, 2H), 5.9 (t, 1H), 4.5 (d, 4H), 4.4 (d, 2H).	Oel
5.31			Oel

Nr.	R	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 300MHz	Phys. Daten
5.32		8.5 (s, 1H), 6.75 (s, 2H), 6.0 (t, 1H), 4.6 (s, 2H), 4.5 (d, 2H), 3.6 (t, 2H), 2.95 (t, 2H), 2.3 (s, 3H).	Oel
5.33			Oel
5.34			Oel
5.35			Oel
5.36	H		
5.37	CH ₃		
5.38	C ₂ H ₅		
5.39	n-C ₃ H ₇		
5.40	n-C ₄ H ₉		
5.41	n-C ₅ H ₁₁		
5.42	i-C ₃ H ₇		
5.43			
5.44			
5.45	2-Chloro-Phenyl		
5.46	3-Chloro-Phenyl		
5.47	4-Chloro-Phenyl		
5.48	3,4-Dichloro-Phenyl		
5.49	3,5-Dichloro-Phenyl		
5.50	2,4-Dichloro-Phenyl		
5.51	2-Bromo-Phenyl		
5.52	3-Bromo-Phenyl		
5.53	4-Bromo-Phenyl		
5.54	3,5-Dibromo-Phenyl		

193/02

Nr.	R	$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)} 300\text{MHz}$	Phys. Daten
5.55	2,4-Dibromo-Phenyl		
5.56	2-Fluoro-Phenyl		
5.57	3-Fluoro-Phenyl		
5.58	4-Fluoro-Phenyl		
5.59	3,5-Difluoro-Phenyl		
5.60	2,4-Difluoro-Phenyl		
5.61	2-Nitro-Phenyl		
5.62	3-Nitro-Phenyl		
5.63	4-Nitro-Phenyl		
5.64	2-Cyano-Phenyl		
5.65	3-Cyano-Phenyl		
5.66	4-Cyano-Phenyl		
5.67	3,5-Ditrifluoromethyl-Phenyl		
5.68	3-Trifluoromethyl-Phenyl		
5.69	4-Trifluoromethyl-Phenyl		
5.70	2-Methyl-Phenyl		
5.71	3-Methyl-Phenyl		
5.72	4-Methyl-Phenyl		
5.73	3,5-Dimethyl-Phenyl		
5.74	3-Methoxy-Phenyl		
5.75	4-Methoxy-Phenyl		
5.76	3,5-Dimethoxy-Phenyl		
5.77	4-Acetyl-Phenyl		
5.78	4-Acetyl-2-Fluoro-Phenyl		
5.79	3-Trifluoromethyl-2-Pyridyl		
5.80	2-Chloro-5-Pyridyl		
5.81	2,6-Dichloro-4-Pyridyl		
5.82	3-Trifluoromethyl-2-Pyrimidyl		

Sowie die Verbindungen der Formeln



und

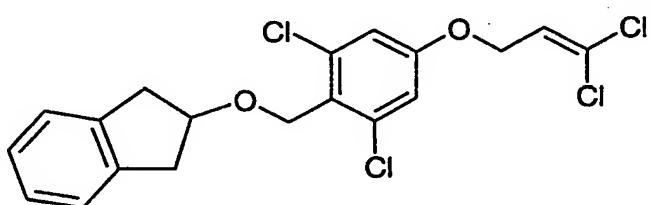
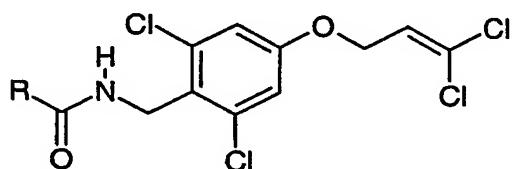


Tabelle 6: Verbindungen der Formel



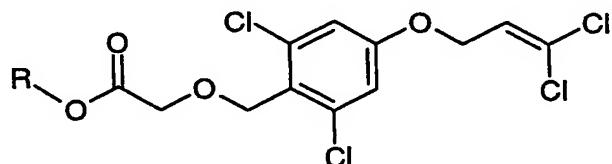
Nr.	R	$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)} 300\text{MHz}$	Smpt. °C
6.1			
6.2			121-123
6.3			
6.4			

Nr.	R	¹ H-NMR (CDCl ₃) 300MHz	Smpt. °C
6.5		8.05 (d, 2H), 7.15 (d, 2H), 6.75 (s, 2H), 5.95 (t, 1H), 5.3 (s, 1H), 4.55 (d, 2H), 4.45 (d, 2H).	
6.6			
6.7			
6.8		8.0 (d, 2H), 7.4 (d, 2H), 6.7 (s, 2H), 5.95 (t, 1H), 4.45 (d, 2H), 3.85 (s, 2H), 3.75 (s, 2H).	
6.9			99-102
6.10			118-127
6.11			
6.12			
6.13			230-232

Nr.	R	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 300MHz	Smpt. °C
6.14			
6.15		7.75 (s, 1H), 7.6 (d, 1H), 7.2 (d, 1H), 6.85 (s, 2H), 6.1 (t, 1H), 4.45 (s, 1H), 4.65 (d, 4H).	
6.16			
6.17			
6.18			
6.19			
6.20			
6.21			

Nr.	R	$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)} 300\text{MHz}$	Smpt. °C
6.22			166-167
6.23			215-216
6.24			104-108
6.25			184-186
6.26			

Tabelle 7: Verbindungen der Formel

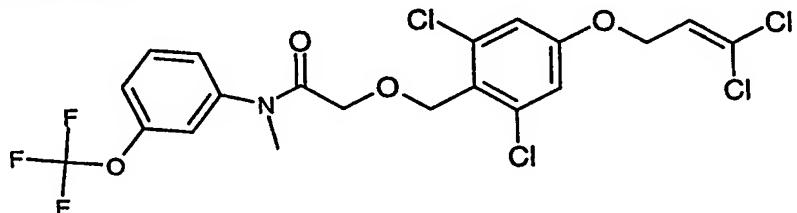


Nr.	R	$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)} 300\text{MHz}$	Phys. Daten
7.1	H		Oel
7.2		7.75 (d, 2H), 7.35 (d, 2H), 7.05 (s, 2H), 6.25 (t, 1H), 5.05 (s, 2H), 4.75 (d, 2H), 4.5 (s, 2H).	Oel

Nr.	R	¹ H-NMR (CDCl ₃) 300MHz	Phys. Daten
7.3			Oel
7.4	t-Butyl		
7.5	CH ₃		
7.6	C ₂ H ₅		
7.7	n-C ₃ H ₇		
7.8	n-C ₄ H ₉		
7.9	n-C ₅ H ₁₁		
7.10	i-C ₃ H ₇		
7.11			
7.12			
7.13	2-Chloro-Phenyl		
7.14	3-Chloro-Phenyl		
7.15	4-Chloro-Phenyl		
7.16	3,4-Dichloro-Phenyl		
7.17	3,5-Dichloro-Phenyl		
7.18	2,4-Dichloro-Phenyl		
7.19	2-Bromo-Phenyl		
7.20	3-Bromo-Phenyl		
7.21	4-Bromo-Phenyl		
7.22	3,5-Dibromo-Phenyl		
7.23	2,4-Dibromo-Phenyl		
7.24	2-Fluoro-Phenyl		
7.25	3-Fluoro-Phenyl		
7.26	4-Fluoro-Phenyl		
7.27	3,5-Difluoro-Phenyl		
7.28	2,4-Difluoro-Phenyl		
7.29	2-Nitro-Phenyl		
7.30	3-Nitro-Phenyl		
7.31	4-Nitro-Phenyl		
7.32	2-Cyano-Phenyl		

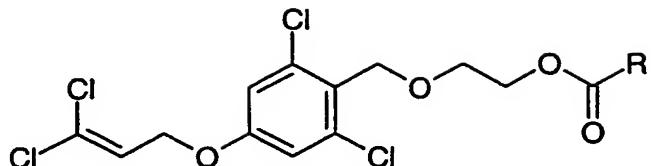
Nr.	R	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl ₃) 300MHz	Phys. Daten
7.33	3-Cyano-Phenyl		
7.34	4-Cyano-Phenyl		
7.35	3,5-Ditrifluoromethyl-Phenyl		
7.36	3-Trifluoromethyl-Phenyl		
7.37	4-Trifluoromethyl-Phenyl		
7.38	2-Methyl-Phenyl		
7.39	3-Methyl-Phenyl		
7.40	4-Methyl-Phenyl		
7.41	3,5-Dimethyl-Phenyl		
7.42	3-Methoxy-Phenyl		
7.43	4-Methoxy-Phenyl		
7.44	3,5-Dimethoxy-Phenyl		
7.45	4-Acetyl-Phenyl		
7.46	4-Acetyl-2-Fluoro-Phenyl		
7.47	3-Trifluoromethyl-2-Pyridyl		
7.48	2-Chloro-5-Pyridyl		
7.49	2,6-Dichloro-4-Pyridyl		
7.50	3-Trifluoromethyl-2-Pyrimidyl		

Die Verbindung der Formel



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) 300MHz: 8.25 (s, 1H), 7.4 (s, 1H), 7.25 (t, 1H), 6.8 (d, 1H), 6.75 (s, 2H), 5.95 (t, 1H), 4.7 (s, 2H), 4.45 (d, 2H), 3.95 (s, 2H).

Tabelle 8: Verbindungen der Formel



Nr.	R	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 300MHz	Phys. Daten
8.1		7.2 (d, 2H), 7.0 (d, 2H), 6.95 (s, 2H), 6.2 (t, 1H), 4.85 (s, 2H), 4.7 (m, 4H), 4.45 (t, 2H), 3.85 (t, 2H).	Oel
8.2		7.0 (s, 2H), 6.2 (t, 1H), 4.9 (s, 2H), 4.8 (s, 2H), 4.7 (d, 2H), 4.45 (m, 2H), 3.8 (m, 2H).	Oel
8.3			Oel
8.4		8.6 (s, 1H), 7.85 (s, 1H), 6.8 (s, 2H), 6.05 (t, 1H), 4.6 (m, 4H), 4.25 (t, 2H), 3.6 (t, 2H), 1.75 (m, 2H), 1.4 (m, 2H).	Oel
8.5			Oel
8.6			Oel
8.7		7.85 (d, 2H), 6.85 (d, 2H), 6.75 (s, 2H), 5.95 (t, 1H), 4.7 (s, 2H), 4.45 (d, 2H), 4.05 (t, 2H), 3.75 (t, 2H).	Oel
8.8			Oel

193/02

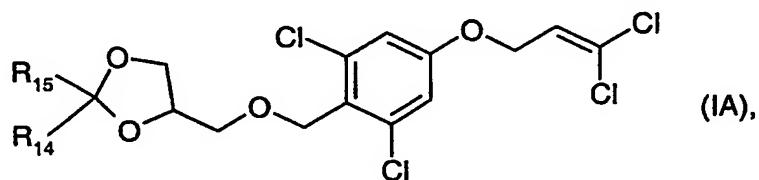
- 61 -

Nr.	R	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 300MHz	Phys. Daten
8.9			Oel
8.10		8.45 (s, 1H), 8.25 (d, 1H), 7.7 (d, 1H), 7.55 (t, 1H), 6.9 (s, 2H), 6.15 (t, 1H), 4.85 (s, 2H), 4.65 (d, 2H), 4.6 (m, 2H), 3.9 (m, 2H).	Oel
8.11		8.2 (d, 2H), 7.7 (d, 2H), 6.85 (s, 2H), 6.1 (t, 1H), 4.7 (s, 2H), 4.65 (d, 2H), 4.55 (t, 2H), 3.9 (t, 2H).	Oel
8.12		8.1 (d, 2H), 7.25 (d, 2H), 6.85 (s, 2H), 6.1 (t, 1H), 4.8 (s, 2H), 4.65 (d, 2H), 4.5 (t, 2H), 3.9 (t, 2H).	Oel
8.13			Oel
8.14	CH_3		
8.15	C_2H_5		
8.16	$\text{n-C}_3\text{H}_7$		
8.17	$\text{n-C}_4\text{H}_9$		
8.18	$\text{n-C}_5\text{H}_{11}$		
8.19	$\text{i-C}_3\text{H}_7$		
8.20			
8.21			
8.22	2-Chloro-Phenyl		
8.23	3-Chloro-Phenyl		
8.24	4-Chloro-Phenyl		
8.25	3,4-Dichloro-Phenyl		
8.26	3,5-Dichloro-Phenyl		
8.27	2,4-Dichloro-Phenyl		
8.28	2-Bromo-Phenyl		

193402

Nr.	R	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 300MHz	Phys. Daten
8.29	3-Bromo-Phenyl		
8.30	4-Bromo-Phenyl		
8.31	3,5-Dibromo-Phenyl		
8.32	2,4-Dibromo-Phenyl		
8.33	2-Fluoro-Phenyl		
8.34	3-Fluoro-Phenyl		
8.35	4-Fluoro-Phenyl		
8.36	3,5-Difluoro-Phenyl		
8.37	2,4-Difluoro-Phenyl		
8.38	2-Nitro-Phenyl		
8.39	3-Nitro-Phenyl		
8.40	2-Cyano-Phenyl		
8.41	3-Cyano-Phenyl		
8.42	4-Cyano-Phenyl		
8.43	3,5-Ditrifluoromethyl-Phenyl		
8.44	2-Methyl-Phenyl		
8.45	3-Methyl-Phenyl		
8.46	4-Methyl-Phenyl		
8.47	3,5-Dimethyl-Phenyl		
8.48	3-Methoxy-Phenyl		
8.49	4-Methoxy-Phenyl		
8.50	3,5-Dimethoxy-Phenyl		
8.51	4-Acetyl-Phenyl		
8.52	4-Acetyl-2-Fluoro-Phenyl		
8.53	3-Trifluoromethyl-2-Pyridyl		
8.54	2-Chloro-5-Pyridyl		
8.55	3-Trifluoromethyl-2-Pyrimidyl		

Tabelle A: Verbindungen der Formeln



- 63 -

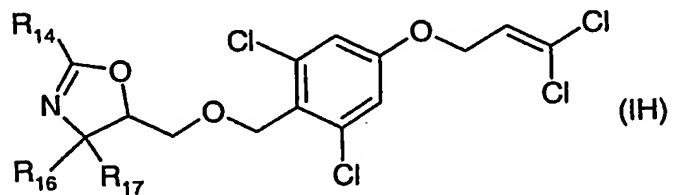
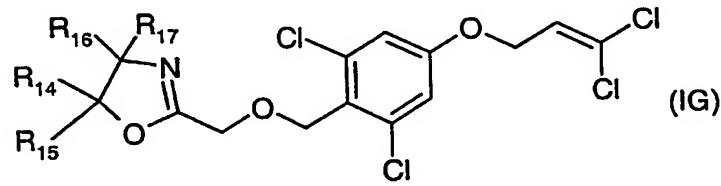
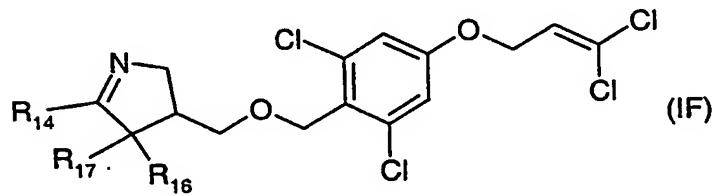
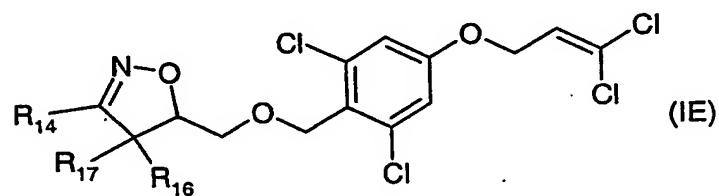
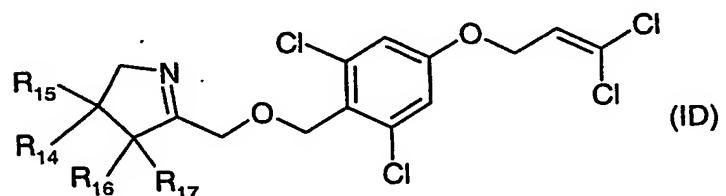
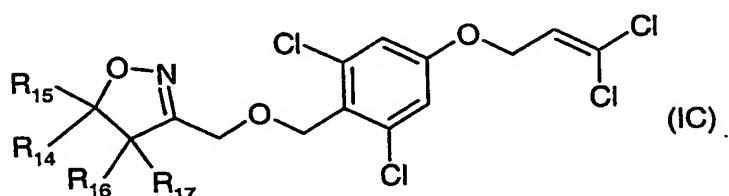
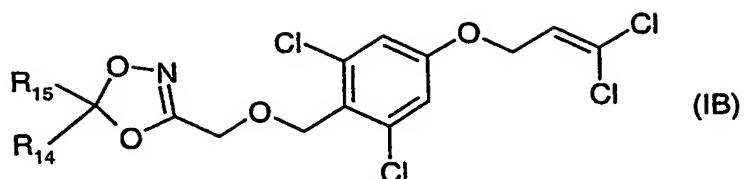
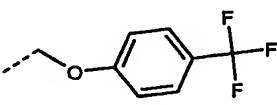
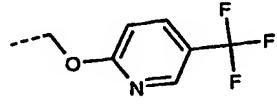
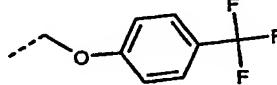
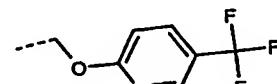


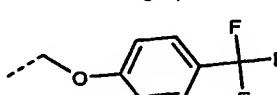
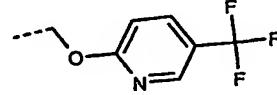
Tabelle B:

Nr.	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇
B.1	CH ₃	H	H	H
B.2	C ₂ H ₅	H	H	H
B.3	n-C ₃ H ₇	H	H	H
B.4	n-C ₄ H ₉	H	H	H
B.5	n-C ₅ H ₁₁	H	H	H
B.6	i-C ₃ H ₇	H	H	H
B.7		H	H	H
B.8		H	H	H
B.9	2-Chloro-Phenyl	H	H	H
B.10	3-Chloro-Phenyl	H	H	H
B.11	4-Chloro-Phenyl	H	H	H
B.12	3,4-Dichloro-Phenyl	H	H	H
B.13	3,5-Dichloro-Phenyl	H	H	H
B.14	2,4-Dichloro-Phenyl	H	H	H
B.15	2-Bromo-Phenyl	H	H	H
B.16	3-Bromo-Phenyl	H	H	H
B.17	4-Bromo-Phenyl	H	H	H
B.18	3,5-Dibromo-Phenyl	H	H	H
B.19	2,4-Dibromo-Phenyl	H	H	H
B.20	2-Fluoro-Phenyl	H	H	H
B.21	3-Fluoro-Phenyl	H	H	H
B.22	4-Fluoro-Phenyl	H	H	H
B.23	3,5-Difluoro-Phenyl	H	H	H
B.24	2,4-Difluoro-Phenyl	H	H	H
B.25	2-Nitro-Phenyl	H	H	H
B.26	3-Nitro-Phenyl	H	H	H
B.27	4-Nitro-Phenyl	H	H	H
B.28	2-Cyano-Phenyl	H	H	H
B.29	3-Cyano-Phenyl	H	H	H
B.30	4-Cyano-Phenyl	H	H	H
B.31	3,5-Ditrifluoromethyl-Phenyl	H	H	H
B.32	3-Trifluoromethyl-Phenyl	H	H	H

Nr.	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇
B.33	4-Trifluoromethyl-Phenyl	H	H	H
B.34	2-Methyl-Phenyl	H	H	H
B.35	3-Methyl-Phenyl	H	H	H
B.36	4-Methyl-Phenyl	H	H	H
B.37	3,5-Dimethyl-Phenyl	H	H	H
B.38	3-Methoxy-Phenyl	H	H	H
B.39	4-Methoxy-Phenyl	H	H	H
B.40	3,5-Dimethoxy-Phenyl	H	H	H
B.41	4-Acetyl-Phenyl	H	H	H
B.42	4-Acetyl-2-Fluoro-Phenyl	H	H	H
B.43	3-Trifluoromethyl-2-Pyridyl	H	H	H
B.44	2-Chloro-5-Pyridyl	H	H	H
B.45	2,6-Dichloro-4-Pyridyl	H	H	H
B.46	3-Trifluoromethyl-2-Pyrimidyl	H	H	H
B.47	4-Trifluoromethyl-Phenyl	H	H	H
B.48	3-Trifluoromethyl-Phenyl	H	H	H
B.49	2-Trifluoromethyl-Phenyl	H	H	H
B.50	CH ₃	CH ₃	H	H
B.51	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H
B.52	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H
B.53	n-C ₄ H ₉	CH ₃	H	H
B.54	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	H	H
B.55	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H	H
B.56		CH ₃	H	H
B.57		CH ₃	H	H
B.58	2-Chloro-Phenyl	CH ₃	H	H
B.59	3-Chloro-Phenyl	CH ₃	H	H
B.60	4-Chloro-Phenyl	CH ₃	H	H
B.61	3,4-Dichloro-Phenyl	CH ₃	H	H
B.62	3,5-Dichloro-Phenyl	CH ₃	H	H
B.63	2,4-Dichloro-Phenyl	CH ₃	H	H
B.64	2-Bromo-Phenyl	CH ₃	H	H
B.65	3-Bromo-Phenyl	CH ₃	H	H

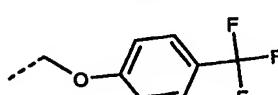
Nr.	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇
B.66	4-Bromo-Phenyl	CH ₃	H	H
B.67	3,5-Dibromo-Phenyl	CH ₃	H	H
B.68	2,4-Dibromo-Phenyl	CH ₃	H	H
B.69	2-Fluoro-Phenyl	CH ₃	H	H
B.70	3-Fluoro-Phenyl	CH ₃	H	H
B.71	4-Fluoro-Phenyl	CH ₃	H	H
B.72	3,5-Difluoro-Phenyl	CH ₃	H	H
B.73	2,4-Difluoro-Phenyl	CH ₃	H	H
B.74	2-Nitro-Phenyl	CH ₃	H	H
B.75	3-Nitro-Phenyl	CH ₃	H	H
B.76	4-Nitro-Phenyl	CH ₃	H	H
B.77	2-Cyano-Phenyl	CH ₃	H	H
B.78	3-Cyano-Phenyl	CH ₃	H	H
B.79	4-Cyano-Phenyl	CH ₃	H	H
B.80	3,5-Difluoromethyl-Phenyl	CH ₃	H	H
B.81	3-Trifluoromethyl-Phenyl	CH ₃	H	H
B.82	4-Trifluoromethyl-Phenyl	CH ₃	H	H
B.83	2-Methyl-Phenyl	CH ₃	H	H
B.84	3-Methyl-Phenyl	CH ₃	H	H
B.85	4-Methyl-Phenyl	CH ₃	H	H
B.86	3,5-Dimethyl-Phenyl	CH ₃	H	H
B.87	3-Methoxy-Phenyl	CH ₃	H	H
B.88	4-Methoxy-Phenyl	CH ₃	H	H
B.89	3,5-Dimethoxy-Phenyl	CH ₃	H	H
B.90	4-Acetyl-Phenyl	CH ₃	H	H
B.91	4-Acetyl-2-Fluoro-Phenyl	CH ₃	H	H
B.92	3-Trifluoromethyl-2-Pyridyl	CH ₃	H	H
B.93	2-Chloro-5-Pyridyl	CH ₃	H	H
B.94	2,6-Dichloro-4-Pyridyl	CH ₃	H	H
B.95	3-Trifluoromethyl-2-Pyrimidyl	CH ₃	H	H
B.96	4-Trifluoromethyl-Phenyl	CH ₃	H	H
B.97	3-Trifluoromethyl-Phenyl	CH ₃	H	H
B.98	2-Trifluoromethyl-Phenyl	CH ₃	H	H
B.99	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H
B.100	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H
B.101	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	H
B.102	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	H	H

Nr.	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇
B.103	n-C ₆ H ₁₁	C ₂ H ₅	H	H
B.104	i-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	H
B.105		C ₂ H ₅	H	H
B.106		C ₂ H ₅	H	H
B.107	2-Chloro-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.108	3-Chloro-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.109	4-Chloro-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.110	3,4-Dichloro-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.111	3,5-Dichloro-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.112	2,4-Dichloro-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.113	2-Bromo-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.114	3-Bromo-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.115	4-Bromo-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.116	3,5-Dibromo-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.117	2,4-Dibromo-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.118	2-Fluoro-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.119	3-Fluoro-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.120	4-Fluoro-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.121	3,5-Difluoro-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.122	2,4-Difluoro-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.123	2-Nitro-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.124	3-Nitro-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.125	4-Nitro-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.126	2-Cyano-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.127	3-Cyano-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.128	4-Cyano-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.129	3,5-Ditri fluoromethyl-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.130	3-Trifluoromethyl-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.131	4-Trifluoromethyl-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.132	2-Methyl-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.133	3-Methyl-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.134	4-Methyl-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.135	3,5-Dimethyl-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H

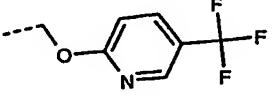
Nr.	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇
B.136	3-Methoxy-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.137	4-Methoxy-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.138	3,5-Dimethoxy-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.139	4-Acetyl-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.140	4-Acetyl-2-Fluoro-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.141	3-Trifluoromethyl-2-Pyridyl	C ₂ H ₅	H	H
B.142	2-Chloro-5-Pyridyl	C ₂ H ₅	H	H
B.143	2,6-Dichloro-4-Pyridyl	C ₂ H ₅	H	H
B.144	3-Trifluoromethyl-2-Pyrimidyl	C ₂ H ₅	H	H
B.145	4-Trifluoromethyl-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.146	3-Trifluoromethyl-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.147	2-Trifluoromethyl-Phenyl	C ₂ H ₅	H	H
B.148	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
B.149	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃
B.150	n-C ₃ H ₇	H	CH ₃	CH ₃
B.151	n-C ₄ H ₉	H	CH ₃	CH ₃
B.152	n-C ₅ H ₁₁	H	CH ₃	CH ₃
B.153	i-C ₃ H ₇	H	CH ₃	CH ₃
B.154		H	CH ₃	CH ₃
B.155		H	CH ₃	CH ₃
B.156	2-Chloro-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.157	3-Chloro-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.158	4-Chloro-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.159	3,4-Dichloro-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.160	3,5-Dichloro-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.161	2,4-Dichloro-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.162	2-Bromo-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.163	3-Bromo-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.164	4-Bromo-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.165	3,5-Dibromo-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.166	2,4-Dibromo-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.167	2-Fluoro-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.168	3-Fluoro-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃

193/02

- 69 -

Nr.	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇
B.169	4-Fluoro-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.170	3,5-Difluoro-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.171	2,4-Difluoro-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.172	2-Nitro-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.173	3-Nitro-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.174	4-Nitro-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.175	2-Cyano-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.176	3-Cyano-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.177	4-Cyano-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.178	3,5-Difluoromethyl-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.179	3-Trifluoromethyl-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.180	4-Trifluoromethyl-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.181	2-Methyl-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.182	3-Methyl-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.183	4-Methyl-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.184	3,5-Dimethyl-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.185	3-Methoxy-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.186	4-Methoxy-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.187	3,5-Dimethoxy-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.188	4-Acetyl-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.189	4-Acetyl-2-Fluoro-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.190	3-Trifluoromethyl-2-Pyridyl	H	CH ₃	CH ₃
B.191	2-Chloro-5-Pyridyl	H	CH ₃	CH ₃
B.192	2,6-Dichloro-4-Pyridyl	H	CH ₃	CH ₃
B.193	3-Trifluoromethyl-2-Pyrimidyl	H	CH ₃	CH ₃
B.194	4-Trifluoromethyl-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.195	3-Trifluoromethyl-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.196	2-Trifluoromethyl-Phenyl	H	CH ₃	CH ₃
B.197	CH ₃	H	H	CH ₃
B.198	C ₂ H ₅	H	H	CH ₃
B.199	n-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃
B.200	n-C ₄ H ₉	H	H	CH ₃
B.201	n-C ₅ H ₁₁	H	H	CH ₃
B.202	i-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃
B.203		H	H	CH ₃

193/102

Nr.	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇
B.204		H	H	CH ₃
B.205	2-Chloro-Phenyl	H	H	CH ₃
B.206	3-Chloro-Phenyl	H	H	CH ₃
B.207	4-Chloro-Phenyl	H	H	CH ₃
B.208	3,4-Dichloro-Phenyl	H	H	CH ₃
B.209	3,5-Dichloro-Phenyl	H	H	CH ₃
B.210	2,4-Dichloro-Phenyl	H	H	CH ₃
B.211	2-Bromo-Phenyl	H	H	CH ₃
B.212	3-Bromo-Phenyl	H	H	CH ₃
B.213	4-Bromo-Phenyl	H	H	CH ₃
B.214	3,5-Dibromo-Phenyl	H	H	CH ₃
B.215	2,4-Dibromo-Phenyl	H	H	CH ₃
B.216	2-Fluoro-Phenyl	H	H	CH ₃
B.217	3-Fluoro-Phenyl	H	H	CH ₃
B.218	4-Fluoro-Phenyl	H	H	CH ₃
B.219	3,5-Difluoro-Phenyl	H	H	CH ₃
B.220	2,4-Difluoro-Phenyl	H	H	CH ₃
B.221	2-Nitro-Phenyl	H	H	CH ₃
B.222	3-Nitro-Phenyl	H	H	CH ₃
B.223	4-Nitro-Phenyl	H	H	CH ₃
B.224	2-Cyano-Phenyl	H	H	CH ₃
B.225	3-Cyano-Phenyl	H	H	CH ₃
B.226	4-Cyano-Phenyl	H	H	CH ₃
B.227	3,5-Difluoromethyl-Phenyl	H	H	CH ₃
B.228	3-Trifluoromethyl-Phenyl	H	H	CH ₃
B.229	4-Trifluoromethyl-Phenyl	H	H	CH ₃
B.230	2-Methyl-Phenyl	H	H	CH ₃
B.231	3-Methyl-Phenyl	H	H	CH ₃
B.232	4-Methyl-Phenyl	H	H	CH ₃
B.233	3,5-Dimethyl-Phenyl	H	H	CH ₃
B.234	3-Methoxy-Phenyl	H	H	CH ₃
B.235	4-Methoxy-Phenyl	H	H	CH ₃
B.236	3,5-Dimethoxy-Phenyl	H	H	CH ₃
B.237	4-Acetyl-Phenyl	H	H	CH ₃
B.238	4-Acetyl-2-Fluoro-Phenyl	H	H	CH ₃

Nr.	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇
B.239	3-Trifluoromethyl-2-Pyridyl	H	H	CH ₃
B.240	2-Chloro-5-Pyridyl	H	H	CH ₃
B.241	2,6-Dichloro-4-Pyridyl	H	H	CH ₃
B.242	3-Trifluoromethyl-2-Pyrimidyl	H	H	CH ₃

Tabelle 9: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (IA) worin die Kombination der Substituenten R₁₄ und R₁₅ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.242 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 10: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (IB) worin die Kombination der Substituenten R₁₄ und R₁₅ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.242 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 11: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (IC) worin die Kombination der Substituenten R₁₄ bis R₁₇ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.242 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 12: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (ID) worin die Kombination der Substituenten R₁₄ bis R₁₇ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.242 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 13: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (IE) worin die Kombination der Substituenten R₁₄, R₁₆ und R₁₇ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.242 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 14: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (IF) worin die Kombination der Substituenten R₁₄, R₁₆ und R₁₇ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.242 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 15: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (IG) worin die Kombination der Substituenten R₁₄ bis R₁₇ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.242 der Tabelle B entspricht.

Tabelle 16: Eine Verbindung der allgemeinen Formel (IH) worin die Kombination der Substituenten R₁₄, R₁₆ und R₁₇ für eine Verbindung jeweilen einer Zeile B.1 bis B.242 der Tabelle B entspricht.

Formulierungsbeispiele (% = Gewichtsprozent)

<u>Beispiel F1: Emulsions-Konzentrate</u>	a)	b)	c)
Wirkstoff	25%	40%	50%
Calciumdodecylbenzolsulfonat	5%	8%	6%
Ricinusölpolyethylenglykolether (36 mol EO)	5%	-	-
Tributylphenolpolyethylenglykolether (30 mol EO)	-	12%	4%
Cyclohexanon	-	15%	20%
Xylogemisch	65%	25%	20%

Mischen von fein gemahlenem Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt ein Emulsions-Konzentrat, das durch Verdünnen mit Wasser Emulsionen gewünschter Konzentration liefert.

<u>Beispiel F2: Lösungen</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff	80%	10%	5%	95%
Ethylenglykolmonomethylether	20%	-	-	-
Polyethylenglykol (MG 400)	-	70%	-	-
N-Methylpyrrolid-2-on	-	20%	-	-
Epoxidiertes Kokosnussöl	-	-	1%	5%
Benzin (Siedegrenzen: 160-190°)	-	-	94%	-

Mischen von fein gemahlenem Wirkstoff und Zusatzstoffen ergibt eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinstter Tropfen geeignet ist.

<u>Beispiel F3: Granulate</u>	a)	b)	c)	d)
Wirkstoff	5%	10%	8%	21%
Kaolin	94%	-	79%	54%
Hochdisperse Kieselsäure	1%	-	13%	7%
Attapulgit	-	90%	-	18%

Der Wirkstoff wird in Dichlormethan gelöst, die Lösung auf das Trägerstoffgemisch aufgesprüht und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft.

Biologische BeispieleBeispiel B1: Wirkung gegen Heliothis virescens Raupen

Junge Sojapflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions - Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Sojapflanzen mit 10 Raupen des ersten Stadiums von Heliothis virescens besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 6 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der

Anzahl toter Raupen und des Frasschadens auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frasschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen eine gute Wirkung gegen *Heliothis virescens* in diesem Test. Insbesondere die Verbindungen 1.2, 1.3, 1.12, 2.3, 2.8, 2.10, 2.12, 2.15, 2.17, 3.12, 3.15, 4.4, 4.11, 5.6, 5.9, 5.14, 6.23, 7.5 und 8.12 zeigen eine Wirkung über 80 %.

Beispiel B2 Wirkung gegen *Plutella xylostella* Raupen

Junge Kohlpflanzen werden mit einer wässrigen Emulsions - Spritzbrühe, die 400 ppm des Wirkstoffes enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Kohlpflanzen mit 10 Raupen des dritten Stadiums von *Plutella xylostella* besiedelt und in einen Plastikbehälter gegeben. 3 Tage später erfolgt die Auswertung. Aus dem Vergleich der Anzahl toter Raupen und des Frasschadens auf den behandelten zu denjenigen auf den unbehandelten Pflanzen wird die prozentuale Reduktion der Population bzw. die prozentuale Reduktion des Frasschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen eine gute Wirkung gegen *Plutella xylostella*. Insbesondere die Verbindungen 1.3, 1.8, 1.12, 1.14, 1.21, 2.3, 2.8, 2.10, 2.12, 2.15, 2.17, 3.12, 3.15, 4.4, 4.11, 5.6, 5.9, 5.14, 6.23, 7.5 und 8.12 zeigen eine Wirkung über 80 %.

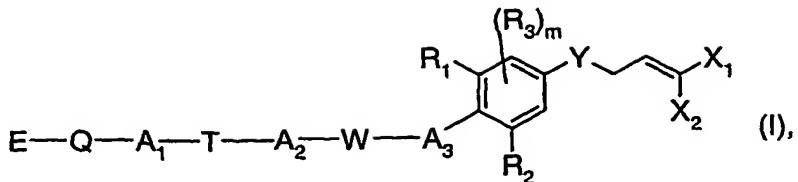
Beispiel B3: Wirkung gegen *Spodoptera littoralis*

Junge Sojapflanzen werden mit einer wässrigen Emulsionsspritzbrühe, enthaltend 400 ppm Wirkstoff, besprüht, nach Antrocknen des Spritzbelags mit 10 Raupen des ersten Stadiums von *Spodoptera littoralis* besiedelt und dann in einen Plastikbehälter gegeben. Aus den Vergleichen der Anzahl toter Raupen und des Frassschadens zwischen den behandelten und unbehandelten Pflanzen werden 3 Tage später die prozentuale Reduktion der Population und die prozentuale Reduktion des Frassschadens (% Wirkung) bestimmt.

Die Verbindungen der Tabellen zeigen gute Wirkung in diesem Test. So zeigen insbesondere die Verbindungen 1.2, 1.3, 1.12, 2.3, 2.8, 2.10, 2.12, 2.15, 3.12, 3.15, 4.11, 5.6, 5.14, 6.23, 7.5, 8.11 und 8.12 zeigen eine über 80%ige Wirkung.

Patentansprüche

1. Eine Verbindung der Formel



worin

A_1 eine Bindung oder eine $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkylen-}$, $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkenylen-}$ oder $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkinylen-}$ brücke, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis sechsmal mit $\text{C}_3\text{-C}_8\text{-Cycloalkyl}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-Haloalkyl}$ substituiert ist;

A_2 eine Bindung ist oder die gleiche Bedeutung hat wie A_3 ;

A_3 eine $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkylen-}$, $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkenylen-}$ oder $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkinylenbrücke}$, welche gegebenenfalls unabhängig voneinander ein- bis sechsmal mit $\text{C}_3\text{-C}_8\text{-Cycloalkyl}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_3\text{-Haloalkyl}$ substituiert ist; oder einen Ring der Formel



worin die mit --- angegebenen Bindungen die Verbindungen zu den Strukturteilen W und T bedeuten und R_u und R_v gemeinsam $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkylen}$ bedeuten;

W O , NR_7 , S , $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}_8-$, $-\text{NR}_8-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{NR}_8\text{C}(=\text{O})-\text{NR}_8-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{NR}_8-$ oder $-\text{NR}_8-\text{NHC}(=\text{O})-$;

T eine Bindung, O , NH , NR_7 , S , SO , SO_2 , $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{NR}_8-$ oder $-\text{NR}_8-\text{C}(=\text{O})-$; oder einen fünf- oder sechsgliedrigen, gesättigten oder ungesättigten, Ring, welcher ein bis drei Heteroatome ausgewählt aus O , S und N enthält und welcher gegebenenfalls mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ substituiert ist, und an welchen die benachbarten Gruppen A_1 und A_2 via Ringkohlenstoffatome gebunden sind;

Q eine Bindung, O , NR_7 , S , SO oder SO_2 ;

Y O , NR_7 , S , SO oder SO_2 ;

X_1 und X_2 unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom oder Iod;

19.3.2022

- 75 -

R_1 Halogen, CN, Nitro, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkylcarbonyl, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenyl, $C_2\text{-}C_6$ -Haloalkenyl, $C_2\text{-}C_6$ -Alkinyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxy, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkoxy, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenyloxy, $C_2\text{-}C_6$ -Haloalkenyloxy, $C_2\text{-}C_6$ -Alkinyloxy, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxycarbonyl oder $C_2\text{-}C_6$ -Haloalkenyloxy;

R_2 und R_3 unabhängig voneinander H, Halogen, CN, Nitro, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkylcarbonyl, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenyl, $C_2\text{-}C_6$ -Haloalkenyl, $C_2\text{-}C_6$ -Alkinyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxy, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkoxy, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenyloxy, $C_2\text{-}C_6$ -Haloalkenyloxy, $C_2\text{-}C_6$ -Alkinyloxy, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxy-carbonyl oder $C_2\text{-}C_6$ -Haloalkenyloxy; wobei, wenn m 2 ist, die Substituenten R_3 unabhängig voneinander sind;

R_7 H, -CHO, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_3$ -Haloalkyl, $C_1\text{-}C_3$ -Haloalkylcarbonyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxyalkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkylcarbonyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxycarbonyl oder $C_3\text{-}C_8$ -Cycloalkyl;

R_8 H, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_3$ -Haloalkyl, $C_1\text{-}C_3$ -Haloalkylcarbonyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxyalkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkylcarbonyl, $C_3\text{-}C_8$ -Cycloalkyl oder Benzyl;

m 1 oder 2 ist; und

E $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkyl, Aryl oder gesättigtes oder ungesättigtes Heterocyclyl bedeutet;

wobei die Aryl- und Heterocycliringe gegebenenfalls – je nach Substitutionsmöglichkeit – ein- bis fünffach unabhängig voneinander mit Halogen, NH_2 , OH, CN, Nitro, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkylcarbonyl, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenyl, welches gegebenenfalls mit Halogen, CN oder Benzoyl substituiert ist; $C_2\text{-}C_6$ -Alkinyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxy, $C_1\text{-}C_6$ -Alkylthio, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkoxy, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkylthio, $C_2\text{-}C_6$ -Alkenyloxy, $C_2\text{-}C_6$ -Haloalkenyloxy, $C_2\text{-}C_6$ -Alkinyloxy, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxycarbonyl, $C_2\text{-}C_6$ -Haloalkenyloxy, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkyl, R_9 ; zwei benachbarte Ringatome gemeinsam mit $-O\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}$ oder $-O\text{-}CF_2\text{-}O\text{-}$; oder mit

Aryl, Aryloxy, $-O\text{-}CH_2\text{-}Aryl$, Aminoaryl, Heterocyclyl, Heterocyclxyloxy, $-O\text{-}CH_2\text{-}Heterocyclyl$ oder Aryl- $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl substituiert sind;

wobei die letztgenannten Gruppen Aryl, Aryloxy, $-O\text{-}CH_2\text{-}Aryl$, Aminoaryl, Heterocyclyl, Heterocyclxyloxy, $-O\text{-}CH_2\text{-}Heterocyclyl$ und Aryl- $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl gegebenenfalls ein- bis dreifach unabhängig voneinander mit Substituenten ausgewählt aus Halogen, CN, Nitro, $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkyl, $C_1\text{-}C_6$ -Alkoxy, $C_1\text{-}C_6$ -Alkylthio und $C_1\text{-}C_6$ -Haloalkoxy substituiert sind, bedeutet;

R_9 $-C(=NOR_{10})\text{-}C_1\text{-}C_6$ -alkyl; und

R_{10} H, C_1 - C_6 -Alkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkyl- C_1 - C_6 -alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl oder C_2 - C_6 -Alkinyl bedeutet;

und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z-Isomeren, E/Z-Isomerengemische und/oder Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform.

2. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel (I) in freier Form.

3. Eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2 der Formel (I), worin X_1 und X_2 Chlor oder Brom sind.

4. Eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3 der Formel (I), worin A_3 $-CH_2-$ ist.

5. Eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4 der Formel (I), worin W Sauerstoff ist.

6. Eine Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 der Formel (I), worin Q eine Bindung ist.

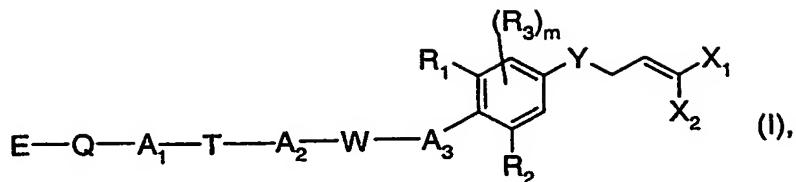
7. Schädlingsbekämpfungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung gemäss Anspruch 1 der Formel (I), in freier Form oder in agrochemisch verwendbarer Salzform, als Wirkstoff und mindestens einen Hilfsstoff enthält.

8. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man man ein pestizides Mittel wie in Anspruch 7 beschrieben auf die Schädlinge oder ihren Lebensraum appliziert.

9. Verwendung einer Verbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6 der Formel (I), in freier Form oder gegebenenfalls in agrochemisch verwendbarer Salzform, zur Herstellung eines Mittels wie in Anspruch 7 beschrieben.

Zusammenfassung

Beschrieben werden Verbindungen der Formel



worin

A_1 beispielsweise eine Bindung oder eine $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkylenbrücke;

A_2 beispielsweise eine Bindung oder $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkylen

A_3 beispielsweise $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkylen;

W beispielsweise O , oder S ;

T beispielsweise eine Bindung, O , NH , NR_7 , S , SO , SO_2 , $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, oder $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$;

Q eine Bindung, O , NR_7 , S , SO oder SO_2 ;

Y O , NR_7 , S , SO oder SO_2 ;

X_1 und X_2 unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom oder Iod;

R_1 beispielsweise Halogen, CN , Nitro, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkyl oder $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Haloalkyl;

R_2 und R_3 beispielsweise H , Halogen, CN , Nitro oder $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkyl;

R_7 beispielsweise H , $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkyl oder $\text{C}_1\text{-}\text{C}_3$ -Haloalkyl;

m 1 oder 2 ist; und

E $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Haloalkyl, Aryl oder Heterocyclyl bedeutet;

und gegebenenfalls ihre möglichen E/Z -Isomeren, E/Z -Isomerengemische und/oder

Tautomeren, jeweils in freier Form oder in Salzform

ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Verbindungen, Schädlingsbekämpfungsmittel, deren Wirkstoff aus diesen Verbindungen, oder einem agrochemisch verwendbaren Salz davon, ausgewählt ist, ein Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieser Mittel, mit diesen Mitteln behandeltes pflanzliches Vermehrungsgut und ein Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen.